



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 45 849 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
B 65 D 81/32
B 65 D 65/46
C 11 D 17/00

②1 Aktenzeichen: 199 45 849.9
②2 Anmeldetag: 24. 9. 1999
④3 Offenlegungstag: 29. 3. 2001

DE 199 45 849 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Nitsch, Christian, Dr., 40591 Düsseldorf, DE;
Bayersdörfer, Rolf, Dr., 76829 Landau, DE; Bode,
Jens, 40470 Düsseldorf, DE; Sunder, Matthias, Dr.,
40597 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Mehrkomponentenpackung

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittelpartionspackungen mit Komponenten, die während verschiedener Wasch- oder Reinigungsgänge aktiv sind. Dabei lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Partionspackungen zu gestalten, die in geeigneter Weise Wasch- oder Reinigungsmittelkomponenten zu verschiedenen Zeitpunkten während eines Wasch- oder Reinigungsganges freisetzen. Gelöst wird die Aufgabe durch Mittel zum maschinellen Waschen oder Reinigen, die eine Komponente, die während des ersten Wasch- oder Reinigungsganges aktiv ist und eine Komponente, die während eines weiteren Wasch- oder Reinigungsganges aktiv ist, enthalten, wobei die Komponenten gemeinsam in einer Partionspackung verpackt sind und es zur Anwendung des Mittels nicht erforderlich ist, die Komponenten aus den Partionspackungen zu entfernen. Weiter wird ein Verfahren zur Herstellung derartiger Mittel beschrieben.

DE 199 45 849 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- oder Reinigungsmittelpartionspackungen mit Komponenten, die während verschiedener Wasch- oder Reinigungsgänge aktiv sind.

- 5 Wasch- und Reinigungsmittel sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind seit langem bekannt und sind im Stand der Technik umfangreich beschrieben. Üblicherweise werden Wasch- oder Reinigungsmittel dem Verbraucher in Form sprühtrockneter oder granulierter fester Produkte bzw. als flüssige Ware zur Verfügung gestellt. Dem Wunsch des Verbrauchers nach Möglichkeiten einer bequemen Dosierung folgend, haben sich neben den beiden genannten klassischen Varianten Produkte in vorportionierter Form am Markt etabliert und sind im Stand der Technik ebenfalls beschrieben. Es
10 finden sich Beschreibungen von Wasch- oder Reinigungsmitteln in Form verpreßter Formkörper, also Tabletten, Blöcke, Briketts, Ringe und dergleichen sowie von in Beuteln verpackten Portionen fester und/oder flüssiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

- Im Fall der Einzeldosis-Mengen von Wasch- oder Reinigungsmitteln, die in Beuteln verpackt in den Markt gelangen, haben sich Beutel aus wasserlöslicher Folie durchgesetzt. Diese machen ein Aufreißen der Verpackung durch den Verbraucher unnötig. Auf diese Weise ist ein bequemes Dosieren einer einzelnen, für einen Wasch- oder Reinigungsgang bemessenen Portion durch Einlegen des Beutels direkt in die Waschmaschine oder Geschirrspülmaschine, speziell in deren Einspülkammer oder durch Einwerfen des Beutels in eine bestimmte Menge Wasser, beispielsweise in einem Eimer, einer Schüssel oder im Handwasch- bzw. -spülbecken, möglich. Der die Wasch- oder Reinigungsmittel-Portion umgebende Beutel löst sich bei Erreichen einer bestimmten Temperatur rückstandsfrei auf. Auch in Beuteln aus wasserlöslicher Folie verpackte Wasch- und Reinigungsmittel sind im Stand der Technik in großer Zahl beschrieben.

- So offenbart die ältere Patentanmeldung DE 198 31 703 eine portionierte Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung in einem Beutel aus wasserlöslicher Folie, insbesondere einem Beutel aus (gegebenenfalls acetatisiertem) Polyvinylalkohol (PVAL.), worin mindestens 70 Gew.-% der Teilchen der Wasch- oder Reinigungsmittel-Zubereitung Teilchengrößen > 800 µm aufweisen.

- 25 Aus dem europäischen Patent EP-B-312 277 sind Portionsbeutel bekannt, die eine Dichtung aufweisen, welche in Wasser unter mechanischer Einwirkung zerfällt. Bei dieser heißverschleißbaren Beschichtung handelt es sich um ein Homo- oder Copolymer von Polyvinylpyrrolidon.

- Derartige Verpackungen ermöglichen die leichte Handhabung von Wasch- oder Reinigungsmittelpartionen. Durch die Vorportionierung wird die Dosierung des Mittels erleichtert und durch die selbstlösliche Verpackung, wird ein Kontakt des Anwenders mit dem unter Umständen aggressiven Mittel während der Anwendung vermieden. Diese Verpackungen besitzen jedoch den Nachteil, daß sie die gesamte portionierte Menge zu einem bestimmten Zeitpunkt freisetzen. Es ist jedoch bei vielen Anwendungen wünschenswert, bestimmte Wasch- oder Reinigungsmittelkomponenten zu anderen Zeitpunkten während des Wasch- oder Reinigungsganges freizusetzen als andere Komponenten. Es bestand daher ein Bedarf nach Portionspackungen, die in geeigneter Weise solche Komponenten gezielt freisetzen.

- 35 Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Mittel zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere zum maschinellen Spülen von Geschirr, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es eine Komponente, die während eines ersten Wasch- oder Reinigungsganges aktiv ist, und eine Komponente, die während eines weiteren Wasch- oder Reinigungsganges aktiv ist, enthält und beide Komponenten gemeinsam in einer Portionspackung verpackt sind, wobei es zur Anwendung des Mittels nicht erforderlich ist, die Komponenten aus der Portionspackung zu entfernen.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Portionspackung um einen Beutel aus im wesentlichen wasserunlöslichen Material, der mit einem wasserlöslichen Material versiegelt ist.

- Geeignete wasserunlösliche Materialien sind hier alle üblichen wasserunlöslichen Verpackungsmaterialien, die dem Fachmann auf diesem Gebiet wohl bekannt sind. Als bevorzugte Verpackungsmaterialien sind dabei insbesondere 45 Kunststoffe auf Kohlenwasserstoffbasis zu nennen. Zu den insbesondere bevorzugten wasserunlöslichen Materialien gehören dabei insbesondere Polyethylen, Polypropylen, hier ganz besonders orientiertes Polypropylen und Polymermischungen, wie beispielsweise Mischungen aus den bereits genannten Kunststoffen mit Polyethylen-terephthalat.

- Die Freisetzung der Komponenten erfolgt in dieser Ausführungsform durch Auflösen der wasserlöslichen Versiegelung. Bei dieser wasserlöslichen Versiegelung kann es sich beispielsweise um einen wasserlöslichen Klebstoff handeln.

- 50 Es kann sich in der bevorzugten Ausführungsform bei der Portionspackung auch um einen Beutel aus im wesentlichen wasserunlöslichen Material handeln, der mindestens eine Siegelnaht aufweist, die die Inhaltsstoffe bei einer vorgegebenen Temperatur freisetzt.

- Bei dieser wasserlöslichen Versiegelung bzw. bei der Siegelnaht, die die Inhaltsstoffe bei einer vorgegebenen Temperatur freisetzt, handelt es sich beispielsweise um einen wasserlöslichen Klebstoff. Weiter kann die Siegelnaht von einem schmelzbaren Stoff, insbesondere einen Schmelzklebstoff, gebildet werden. Die Freisetzung erfolgt dann oberhalb der Schmelztemperatur dieses Stoffes.

- Klebstoffe werden allgemein in physikalisch abbindende (Leime, Kleister, Lösungsmittel-, Dispersions-, Plastisol- und Schmelz-Klebstoffe) und chemisch abbindende (z. B. Cyanacrylat-Klebstoffe) unterteilt. Die physikalisch abbindenden Klebstoffe können Lösungsmittel-frei (Schmelz-Klebstoffe) od. Lösungsmittel-haltig sein. Sie binden durch Änderung des Aggregatzustands oder durch Verdunsten der Lösungsmittel vor oder während des Verklebungsprozesses ab und sind im allgemeinen einkomponentig. Diese physikalisch abbindenden Klebstoffe gehören zu den in der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzten Klebstoffen. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz der bei Raumtemperatur festen, Wasser- und Lösungsmittel-freien Klebstoffe, die auf die zu verklebenden Teile aus der Schmelze aufgetragen werden und nach dem Zusammenfügen beim Abkühlen unter Verfestigung physikalisch abbinden. Sie werden als Schmelz- bzw. Heiß- oder Warmklebstoffe bezeichnet. Rohstoffbasis der Schmelzklebstoffe sind unter anderem Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyamide, Polyethersulfone, Polyisobuten oder Polyvinylbutyral, die vielfach zusammen mit natürlichen oder synthetischen Harzen und/oder Paraffinen bzw. Mikrowachsen eingesetzt werden. Auch folgende Stoffe natürlichen Ursprungs lassen sich erfindungsgemäß als Klebstoffe einsetzen: Gela-

tine, Blut, Alginate, Schellack, Traganth, Gummi arabicum, Agar-Agar, Harze, Balsam, Guttapercha, Bitumen und Wachse. Verwendbar sind jedoch auch übliche Klebstoffe auf Basis anderer künstlicher Polymere, wie Polyester und Polyurethane.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Siegelnaht einen Wasch- oder Reinigungsaktivstoff, der ausgewählt ist aus den üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Dabei kann dieser Wasch- oder Reinigungsaktivstoff selbst ein schmelzbarer Stoff, der die Komponenten oberhalb seines Schmelzpunktes freisetzt, oder ein wasserlöslicher Stoff sein. Es kann sich jedoch auch um einen Aktivstoff handeln, der lediglich in die Siegelmatrix eingebettet ist, und so beim Auflösen der Siegelmatrix bereits kurz vor den anderen Komponenten freigesetzt wird.

Zu den Aktivstoffen, die hier prinzipiell einsetzbar sind, gehören alle üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hier Aktivstoffe wie Tenside (anionische, nichtionische, kationische und amphotere Tenside), Buildersubstanzen (anorganische und organische Buildersubstanzen), Bleichmittel (wie beispielsweise Peroxo-Bleichmittel und Chlor-Bleichmittel), Bleichaktivatoren, Bleichstabilisatoren, Bleichkatalysatoren, Enzyme, spezielle Polymere (beispielsweise solche mit Cobuilder-Eigenschaften), Vergrauungsinhibitoren, Farbstoffe und Duftstoffe (Parfüms) zu nennen, ohne daß der Begriff auf diese Substanzgruppen beschränkt ist. Die einzelnen Vertreter der hier aufgeführten Substanzklassen sind weiter unten, bei der Aufzählung von Wasch- und Reinigungsmittel-inhaltsstoffen näher erläutert. Insbesondere besteht auch die Möglichkeit polymere Klebstoffe einzusetzen, die Poly(meth)acrylatblöcke enthalten und damit Cobuildereigenschaften aufweisen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist der Portionsbeutel eine Befestigungseinrichtung auf. Bei einer solchen Befestigungseinrichtung handelt es sich vorzugsweise um eine Vorrichtung, die es erlaubt die Portionspackung in einer Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere einer Geschirrspülmaschine, so reversibel anzubringen, daß die leere Packung nach Durchführung des Wasch- oder Reinigungsganges wieder entfernt werden kann. Insbesondere verhindert die Befestigungseinrichtung dabei, daß die geöffnete Portionspackung während des Wasch- oder Spülganges beispielsweise das Abflusieb der jeweiligen Maschine verstopft oder beispielsweise an den Heizstäben einer Waschmaschine anhaftet.

Dabei kann es bevorzugt sein, wenn es sich bei der Befestigungseinrichtung um eine Vorrichtung handelt, die ein reversibles Ankleben der Portionspackung an der Wand der Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere der Geschirrspülmaschine ermöglicht. In einer alternativen Ausführungsform handelt es sich bei der Befestigungseinrichtung um eine Vorrichtung, die ein Aufhängen der Portionspackung in der Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere der Geschirrspülmaschine ermöglicht. Die Befestigungseinrichtung kann insbesondere so gestaltet sein, daß sie zusammen mit einem Gegenstück, das permanent mit der Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere der Geschirrspülmaschine verbunden wird, ein reversibles Befestigen der Portionspackung ermöglicht. Bei dieser Befestigungseinrichtung kann es sich insbesondere um einen Klettverschluß handeln, dessen eines Teilstück an der Innenraumoberfläche der Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere der Geschirrspülmaschine angebracht wird.

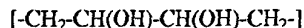
In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei der Portionspackung um einen Beutel aus wasserlöslichem Material, insbesondere einem wasserlöslichem Polymer-Material.

Als wasserlösliche Polymer-Materialien kommen grundsätzlich alle Polymer-Materialien in Frage, die sich unter den gegebenen Bedingungen (Temperatur, pH-Wert, Konzentration an waschaktiven Komponenten) in wäßriger Phase vollständig lösen können. Die Polymer-Materialien können besonders bevorzugt den Gruppen (acetalisierter) Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenoxid, Gelatine, Cellulose und deren Derivate und Mischungen der genannten Materialien zugehören.

Polyvinylalkohole (abgekürzt PVAL) sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Mengen auch Struktureinheiten des Typs



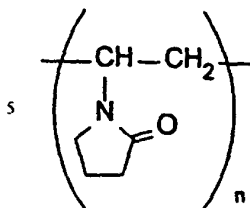
enthalten. Da das entsprechend Monomer (Vinylalkohol) in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen, vorzugsweise mit Methanol, erhalten. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmten Restanteil an Acetat-Gruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z. B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500 bis 2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000 bis 100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98 bis 99 bzw. 87 bis 89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1 bis 2 bzw. 11 bis 13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Folien aus PVAL sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher PVAL-Folien sind die unter Bezeichnung "SOLUBLON®" von der Firma Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. erhältlichen PVAL-Folien. Deren Löslichkeit in Wasser läßt sich Gradgenau einstellen, und es sind Folien dieser Produktreihe erhältlich, die in allen für die Anwendung relevanten Temperaturbereichen in wäßriger Phase löslich sind.

Polyvinylpyrrolidone, kurz als PVP bezeichnet, lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben:



10 PVP werden durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon hergestellt. Handelsübliche PVP haben Molmassen im Bereich von ca. 2500 bis 750.000 g/mol und werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten.

Polyethylenoxide, kurz PEOX, sind Polyalkylenglykole der allgemeinen Formel

15 $H-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$

die technisch durch basisch katalysierte Polyaddition von Ethylenoxid (Oxiran) in meist geringe Mengen Wasser enthaltenden Systemen mit Ethylenglykol als Startmolekül hergestellt werden. Sie haben Molmassen im Bereich von ca. 200 bis 5.000.000 g/mol, entsprechend Polymerisationsgraden n von ca. 5 bis >100.000. Polyethylenoxide besitzen eine äußerst niedrige Konzentration an reaktiven Hydroxy-Endgruppen und zeigen nur noch schwache Glykol-Eigenschaften.

20 Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000 bis >250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen würde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatine kapseln äußerst weit verbreitet. In Form von Folien findet Gelatine wegen ihres im Vergleich zu den vorstehend genannten Polymeren hohen Preises nur geringe Verwendung.

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Beutel aus wasserlöslicher Folie aus mindestens einem Polymer aus der Gruppe Stärke und Stärkederivate, Cellulose und Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose und 30 Mischungen hieraus.

Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: aus ca. 20 bis 30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000 bis 150.000) und 70 bis 80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000 bis 2.000.000). Daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung 35 lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300 bis 1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1.500 bis 12.000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind zur Herstellung wasserlöslicher Umfassungen der Wasch- und Reinigungsmittel-Portionen im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. 40 Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome 50 substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Bevorzugte Beutel aus wasserlöslicher Folie bestehen aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 55 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton. Die wasserlösliche Folie, die die Umfassung bildet, weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 150 μ m, vorzugsweise von 2 bis 100 μ m, besonders bevorzugt von 5 bis 75 μ m und insbesondere von 10 bis 50 μ m, auf.

Die Folien können, weitgehend unabhängig davon, ob es sich um wasserlösliche oder wasserunlösliche Folien handelt, nach verschiedenen Herstellverfahren hergestellt werden. Hier sind prinzipiell Blas-, Kalandrier- und Gießverfahren zu nennen. Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien dabei ausgehend von einer Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es insbesondere erforderlich sein, an die Verdüisungen eine Trocknung anzuschließen. Bei dem Gießverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugten Herstellverfahren gehört, wird eine wäßrige Polymerzubereitung auf eine beheizbare Trockenwalze gegeben, nach dem Verdampfen des Wassers wird optional gekühlt und die Folie als Film abgezogen. Gegebenenfalls wird dieser Film vor oder während des Abziehens zusätzlich abgepulvert. 65

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Polyvinylalkohol- (PVAL-) Folien für die wasserlösliche Beutel. Besonders bevorzugt sind PVAL-Folien, die bei einer Temperatur in einem Bereich löslich sind, der dem Temperaturbereich ei-

nes Waschgangs oder Reinigungsgangs entspricht, in dem die mindestens eine waschaktive Zubereitung eingesetzt werden soll. Nur beispielhaft und nicht beschränkend sind dies beispielsweise bei Waschgängen Temperaturen von etwa $\leq 25^\circ\text{C}$ für die Vorwäsche, Temperaturen von etwa $\leq 90^\circ\text{C}$ für die Hauptwäsche und Temperaturen von etwa $\leq 30^\circ\text{C}$ für die Nachwäsche bzw. einen Weichspülgang und beispielsweise bei Reinigungs- bzw. Spülgängen Temperaturen von etwa $\leq 20^\circ\text{C}$ für den Vorspülgang, Temperaturen von etwa $\leq 55^\circ\text{C}$ für den Hauptspülgang und Temperaturen von etwa $\leq 65^\circ\text{C}$ für den Nachspülgang bzw. Klarspülgang.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Inhaltsstoffen des Portionsbeutels um Formkörper, insbesondere mindestens einen verpreßten und einen unverpreßten Formkörper.

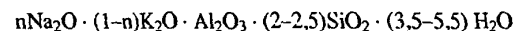
Insbesondere kann es sich bei der Komponente, die während eines ersten Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, um eine Komponente handeln, die während des Hauptspülgangs einer Geschirrspülmaschine aktiv ist, und es sich bei der Komponente, die während eines weiteren Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, um eine Komponente handeln, die während des Klarspülgangs einer Geschirrspülmaschine aktiv ist. Alternativ kann es sich bei der Komponente, die während eines ersten Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, um einen Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere einen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper handeln, und es sich bei der Komponente, die während eines weiteren Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, um ein Wasch- oder Reinigungshilfsmittel, insbesondere einen Formkörper eines Wasch- oder Reinigungshilfsmittels handeln.

Bevorzugte Inhaltsstoffe der Mittel sind Stoffe aus der Gruppe der Builder. Neben den waschaktiven Substanzen sind solche Gerüststoffe die wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln. In den erfindungsgemäß hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können dabei alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate. Die genannten Gerüststoffe können auch in tensidfreien Formkörpern eingesetzt werden, so daß es erfindungsgemäß möglich ist, Formkörper herzustellen, die zur Wasserenthärtung eingesetzt werden können.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwischene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der einsetzbare feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP (z. B. Doucil A24; Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Triphosphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten Alkalimetallhydroxide, Alkalime-

tallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonate, Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden.

Wenn es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um Mittel für das maschinelle Geschirrspülen handelt, sind wasserlösliche Builder bevorzugt, da sie auf Geschirr und harten Oberflächen in der Regel weniger dazu tendieren, unlösliche Rückstände zu bilden. Übliche Builder, die im Rahmen der erfindungsgemäßen Herstellung von maschinellen Geschirrspülmitteln zwischen 10 und 90 Gew.-% bezogen auf das zu verpressende Vorgemisch zugegen sein können, sind die niedermolekularen Polycarbonsäuren und ihre Salze, die homopolymeren und copolymeren Polycarbonsäuren und ihre Salze, die Carbonate, Phosphate und Silikate. Bevorzugt werden zur Herstellung von Formkörpern für das maschinelle Geschirrspülen Trinatriumcitrat und/oder Pentanatriumtripolyphosphat und/oder Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat und/oder Gluconate und/oder silikatische Builder aus der Klasse der Disilikate und/oder Metasilikate eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem, das eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat enthält.

Unabhängig vom gewünschten Verwendungszweck enthalten die Mittel Builder üblicherweise in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch.

Das Mittel kann außer den oben beschriebenen Gerüststoffen auch waschaktive Substanzen enthalten, die insbesondere für Waschmittel wichtige Inhaltsstoffe sind. Üblicherweise können Mittel für das Waschen von Textilien die unterschiedlichsten Tenside aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und amphoteren Tenside enthalten, während Mittel für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise nur schwachschäumende nichtionische Tenside enthalten und Wasserenthärtungstabletten oder Bleichmitteltabletten frei von Tensiden sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C_{9-13} -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12-18} -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12-18} -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z. B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12-18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbestern sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobornsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobornsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobornsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C_{8-18} -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbornsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Tri-ethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Waschmittel bevorzugt, die 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% anionische Tensid(e), jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Bei der Auswahl der anionischen Tenside, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln zum Einsatz kommen, stehen der Formulierungsfreiheit keine einzuhaltenden Rahmenbedingungen im Weg. Bevorzugte Waschmittel

weisen jedoch einen Gehalt an Seife auf, der 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, übersteigt. Bevorzugt einzusetzende anionische Tenside sind dabei die Alkylbenzolsulfonate und Fettalkoholsulfate, wobei bevorzugte Waschmittel 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% Fettalkoholsulfat(e) enthalten.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)_n, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad n liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4.

Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, in denen der Polyglycosylrest ein Glucoserest und der Alkylrest ein n-Alkylrest ist.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können bevorzugt Alkylpolyglycoside enthalten, wobei Gehalte der Formkörper an APG über 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Formkörper, bevorzugt sind. Besonders bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten APG in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



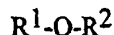
|



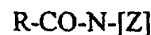
(I)

in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R¹ für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



|



(II)

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R¹ für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkyrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C₁₋₄-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen

können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Bei Mitteln für das maschinelle Geschirrspülen kommen als Tenside prinzipiell ebenfalls alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerketigen Alkohole (C_{10} bis C_{18} , bevorzugt zwischen C_{12} und C_{16} , wie z. B. C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} und C_{18} -Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzketigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

Dabei sind Mittel für das maschinelle Geschirrspülen bevorzugt, die Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-% enthalten.

Neben den oben beschriebenen Inhaltsstoffen aus der Gruppe der Gerüststoffe und der Tenside kann das Mittel weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere aus den Gruppen der Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Duftstoffe, Parfümträger, Fluoreszenzmittel, Farbstoffe, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, optischen Aufheller, Vergraunungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Korrosionsinhibitoren usw. enthalten.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettsprengmittel, in diese einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettsprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. modifizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Casein-Derivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivat beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vormischungen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls coganulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 991 (Stefan Herzog) und DE 197 10 254 (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung WO 98/40463 (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder coganulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 μ m, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 μ m und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 μ m. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelainsäure, Phthaliminoperoxysäure oder Diperdodecandisäure. Auch beim Einsatz der Bleichmittel ist es möglich, auf den Einsatz von Tensiden und/oder Gerüststoffen zu verzichten, so daß reine Bleichmitteltabletten herstellbar sind. Sollen solche Bleichmitteltabletten zur Textilwäsche eingesetzt werden, ist der Einsatz von Natriumpercarbonat bevorzugt, unabhängig davon, welche weiteren Inhaltsstoffe in den Formkörpern enthalten sind. Werden Reinigungs- oder Bleichmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen hergestellt, so können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel eingesetzt werden. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z. B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphtoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimido-peroxycaprinsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], α -Carboxybenzamido-peroxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxydicarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxy-phthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in Mitteln für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Um beim Waschen oder Reinigen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in das zu verpressende Vormisch eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyliendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Mitteln kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Zusätzlich kann das Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Das Mittel kann, wenn es sich um ein Textilwaschmittel handelt als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbensulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-

1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe können dem Mittel zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Weichheitsleistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Äthylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in das Mittel oder ein geeignetes Vorgemisch eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck des Mittels zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern oder Geschirteilen, um diese nicht anzufärben.

Handelt es sich bei den Mitteln um solche für das maschinelle Reinigen von Geschirr, so können diese zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspüls eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlortreien Reinigern werden besonders Sauerstoff und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Mittel als mehrschichtiger Formkörper, insbesondere als zweischichtiger Formkörper vor, in dem vorzugsweise mehrere, insbesondere zwei unterschiedliche Phasen vorliegen. Aufgrund des zunehmenden technischen Aufwands sind in der Praxis zweischichtige Formkörper besonders bevorzugt. Dabei können aus der Aufteilung bestimmter Inhaltsstoffe auf die einzelnen Schichten Vorteile erzielt werden.

So sind beispielsweise Mittel mit zwei unterschiedlichen Phasen bevorzugt, von denen eine ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Enzyme enthält. Nicht nur diese Trennung von Bleichmitteln und Enzymen kann Vorteile bringen, auch die Trennung von Bleichmitteln und optional einzusetzenden Bleichaktivatoren kann vorteilhaft sein, so daß auch erfindungsgemäße Mittel bevorzugt sind, bei denen zwei unterschiedliche Phasen vorliegen, von denen eine ein oder mehrere Bleichmittel und die andere ein oder mehrere Bleichaktivatoren enthält.

Bei der Komponente, die während eines weiteren Wasch- oder Reinigungsganges aktiv ist, handelt es sich vorzugsweise um einen Formkörper eines Wasch- oder Reinigungshilfsmittels, der eine Hüllsubstanz enthält.

An die Hüllsubstanzen werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelz- beziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften der Umhüllung im erstarrten Bereich bei Umgebungstemperatur betreffen. Da die Umhüllung die darin eingeschlossenen Aktivstoffe bei Transport oder Lagerung dauerhaft gegen Umgebungseinflüsse schützen soll, muß sie eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Umhüllung sollte also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Umhüllung sollte einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden Aktivstoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen wirksamen Schutz für die eingeschlossenen Aktivstoffe zu bieten. Erfindungsgemäß weisen die Hüllsubstanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Hüllsubstanz keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweist.

Die Hüllsubstanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograsswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachs wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachs oder Mikrowachs.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachs, Sassocwachs oder hydrierte Jojobawachs.

Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunktes erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETLF (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Hüllmaterial einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax® (Pamenter & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Bevorzugt enthält die Hüllsubstanz im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der Umhüllung, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte in der Umhüllung von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Umhüllung ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden. Die Hüllsubstanz enthält bevorzugt mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzpunkt von etwa 50°C bis etwa 55°C.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Umhüllung gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz der umhüllten Aktivstoffe führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Umhüllung führen, wodurch Poren geöffnet werden und die umhüllten Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Die Umhüllung kann neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Umhüllung bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Umhüllung wenigstens weitgehend wasserunlöslich ist. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In jedem Fall sollte die Umhüllung jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der umhüllten Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen (den Aktivsubstanzen in der Schmelzsuspension bzw. -emulsion) zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft bei maschinellen Geschirrspülmitteln anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55°C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus der Schmelzeinbettung erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70°C) freigesetzt wird. Eine derartige Anwendung von erstarrten Schmelzsuspensionen ist bereits in den älteren Deutschen Patentanmeldungen 199 14 364.1 und 199 14 363.3 beschrieben.

Das genannte Prinzip läßt sich wie dort ebenfalls beschrieben auch dahingehend umkehren, daß der bzw. die Aktivstoffe aus der Umhüllung nicht verzögert, sondern beschleunigt freigesetzt werden. Dies läßt sich im erfindungsgemäßen Verfahren in einfacher Weise dadurch erreichen, daß als Hüllsubstanzen nicht Löseverzögerer, sondern Lösebeschleuniger eingesetzt werden, so daß sich die im Formkörper erstarrte Schmelzsuspension bzw. -emulsion nicht langsamer löst als der verpreßte Formkörper, sondern schneller. Im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen schlecht wasserlöslichen Löseverzögerern, sind bevorzugte Lösebeschleuniger gut wasserlöslich. Die Wasserlöslichkeit der Lösebeschleuniger kann durch bestimmte Zusätze noch deutlich gesteigert werden, beispielsweise durch Inkorporation von leicht löslichen Salzen oder Brausesystemen. Solche lösebeschleunigten Hüllsubstanzen (mit oder ohne Zusätze von weiteren Löslichkeitsverbesserern) führen zu einer schnellen Freisetzung der umschlossenen Aktivsubstanzen zu Beginn des Reinigungsgangs.

Als Lösebeschleuniger, also Hüllsubstanzen für die beschleunigte Freisetzung der Aktivsubstanzen aus dem in den Formkörper eingegossenen Kern, eignen sich insbesondere die vorstehend erwähnten synthetischen Wachse aus der Gruppe der Polyethylenglycole und Polypropylenglycole.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel III

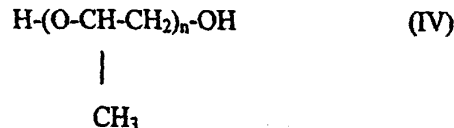


genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und über 100.000 annehmen kann. Maßgeblich bei der Bewertung, ob ein Polyethylenglycol erfindungsgemäß einsetzbar ist, ist dabei der Aggregatzustand des PEG bei, d. h. der Schmelzpunkt des PEG muß oberhalb von 30°C liegen, so daß das Monomer (Ethylenglycol) sowie die niederen Oligomere mit $n = 2$ bis ca. 16 nicht einsetzbar sind, da sie einen Schmelzpunkt unterhalb von 30°C aufweisen. Die Polyethylenglycole mit höheren Molmassen sind polymolekular, d. h. sie bestehen aus Kollektiven von Makromolekülen mit unterschiedlichen Molmassen. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 200" ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Nach dieser Nomenklatur sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung die technisch gebräuchlichen Polyethylenglycole PEG 1550, PEG 3000, PEG 4000 und PEG 6000 bevorzugt einsetzbar.

Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel III entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind erfindungsgemäß beispielsweise PEG-32, PEG-40, PEG-55, PEG-60, PEG-75, PEG-100, PEG-150 und PEG-180 erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbar.

Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG 540 (Union Carbide), Emkapol® 6000 (ICI Americas), Lipoxol® 3000 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-3350 (Dow Chemical), Lutrol® E4000 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und ca. 1000 annehmen kann. Ähnlich wie bei den vorstehend beschriebenen PEG kommt es bei der Bewertung, ob ein Polypropylenglycol erfindungsgemäß einsetzbar ist, auf den Aggregatzustand des PPG an, d. h. der Schmelzpunkt des PPG muß oberhalb von 30°C liegen, so daß das Monomer (Propylenglycol) sowie die niederen Oligomere mit $n = 2$ bis ca. 15 nicht einsetzbar sind, da sie einen Schmelzpunkt unterhalb von 30°C aufweisen.

Neben den bevorzugt als lösebeschleunigten Hüllsubstanzen einsetzbaren PEG und PPG sind selbstverständlich auch andere Stoffe einsetzbar, sofern sie eine genügend hohe Wasserlöslichkeit besitzen und einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweisen.

Der Wasch- oder Reinigungshilfsmittelformkörper kann variierende Mengen an Hüllsubstanz, Hilfsstoffen und zu umhüllender Aktivsubstanz enthalten. In bevorzugten Ausführungsformen macht die Hüllsubstanz 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% des Formkörpers aus.

Die in die Wasch- oder Reinigungshilfsmittelformkörper einzuarbeitenden Aktivstoffe können bei der Verarbeitungstemperatur, die üblicherweise oberhalb der Erweichungstemperatur der Hüllsubstanz liegt, sowohl in fester als auch in flüssiger Form vorliegen, solange die Formkörper in fester Form vorliegen.

Die enthaltenen Aktivstoffe erfüllen bestimmte Aufgaben. Durch die Trennung bestimmter Substanzen oder durch die zeitlich beschleunigte oder verzögerte Freisetzung zusätzlicher Substanzen kann dadurch die Wasch- oder Reinigungs-

leistung verbessert werden. Aktivstoffe, die bevorzugt in die Wasch- oder Reinigungshilfsmittelformkörper eingearbeitet werden, sind daher solche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die entscheidend am Wasch- bzw. Reinigungsprozeß beteiligt sind.

In bevorzugten Ausführungsformen sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Tenside, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder und/oder Duftstoffe.

Durch das Einarbeiten von Tensiden in aufgeschmolzenes Hüllmaterial läßt sich eine Schmelzsuspension bzw. -emulsion herstellen, welche im fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zu einem vorherbestimmbaren Zeitpunkt zusätzliche waschaktive Substanz bereitstellt. Beispielsweise lassen sich auf diese Weise Formkörper für das maschinelle Geschirrspülen herstellen, die das zusätzliche Tensid erst bei Temperaturen freisetzen, welche haushaltsüblichen Geschirrspülmaschinen erst im Klarspülgang erreichen. Auf diese Weise steht im Klarspülgang zusätzlich Tensid zur Verfügung, welches das Abfließen des Wassers beschleunigt und so Flecken am Spülgut wirkungsvoll verhindert. Bei geeigneter Menge an erstarter Schmelzsuspension bzw. -emulsion in den Formkörpern kann so auf die Verwendung heute üblicher zusätzlicher Klarspülmittel verzichtet werden. Statt der getrennten Dosierung und Abmessung zweier Produkte ist so nur eine problemlose Zugabe eines Formkörpers erforderlich, was Zeit, Mühe und Kosten spart. Bevorzugte Aktivstoff(e) in den Wasch- oder Reinigungshilfsmittelformkörpern sind daher ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole. Diese Substanzen wurden weiter oben ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die sich mit besonderem Vorteil einsetzen lassen, sind Bleichmittel. Hierbei können Wasch- und Reinigungshilfsmittelformkörper hergestellt werden, die das Bleichmittel erst beim Erreichen bestimmter Temperaturen freisetzen. So sind beispielsweise Waschmittel, die im Vorspülgang enzymatisch reinigen und erst im Hauptspülgang das Bleichmittel freisetzen, denkbar. Auch Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen sind so herstellbar, die im Klarspülgang zusätzliches Bleichmittel freisetzen und so schwierige Flecken, beispielsweise Teeflecken wirkungsvoller entfernen.

In bevorzugten Ausführungsformen ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion ausgewählt sind aus der Gruppe der Sauerstoff oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel. Auch diese Substanzen sind weiter oben ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, die bevorzugt als Aktivsubstanzen in den Wasch- oder Reinigungshilfsmittelformkörpern eingesetzt werden können, sind die Bleichaktivatoren. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylthyldiamin TAED, Tetraacetylthyldiamin TAMD und Tetraacetylhexyldiamin TAHF, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukuril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen DE 196 16 693 und DE 196 16 767 bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Als Aktivsubstanzen lassen sich auch Duftstoffe einarbeiten. Sämtliche weiter oben ausführlich beschriebenen Duftstoffe können dabei als Aktivsubstanz verwendet werden. Bei Einarbeitung von Duftstoffen in die Wasch- oder Reinigungshilfsmittelformkörper resultieren Wasch- und Reinigungsmittel, die das gesamte oder einen Teil des Parfüms zeitverzögert freisetzen. Auf diese Weise sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Formkörper für das maschinelle Geschirrspülen herstellbar, bei denen der Verbraucher auch nach beendeter Geschirreinigung beim Öffnen der Maschine die Parfümnote erlebt. Auf diese Weise kann der unerwünschte "Alkaligeruch", der vielen maschinellen

Geschirrspülmitteln anhaftet, beseitigt werden.

Auch Korrosionsinhibitoren lassen sich als Aktivstoff einbringen, wobei auf die dem Fachmann geläufigen Substanzen zurückgegriffen werden kann. Als Belagsinhibitor hat sich beispielsweise eine Kombination aus Enzym (z. B. Lipase) und Kalkseifendispersiermittel bewährt.

- 5 Unabhängig von der Substanzklasse, die als Aktivstoff eingesetzt wird, machen der bzw. die Aktivstoff(e) üblicherweise 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% der Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper aus.

Herstellbar sind derartige Mittel nach beliebigen Verfahren. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelpartionspackungen lassen sich jedoch nach einem speziellen Verfahren herstellen, das im folgenden beschrieben ist.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung einer Wasch- und Reinigungsmittelpartionspackung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) ein Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper hergestellt wird,
- b) ein Formkörper eines Wasch- oder Reinigungsmittels hergestellt wird,
- 15 c) eine geeignete Anzahl der unter a) bzw. b) hergestellten Formkörper in einer an mindestens einer Seite offene Partionspackung gefüllt wird und
- d) die Partionspackung durch Aufbringen eines wasserlöslichen oder bei einer bestimmten Temperatur schmelzbaren Materials auf mindestens einen Teil einer Innenwand der offenen Seite der Packung und ggf. Zusammenpressen der offenen Seite der Packung zu einer Siegelnaht verschlossen wird.

20

Verfahrensschritt a)

- 25 Dabei kann der in Schritt a) hergestellte Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper beliebige Inhaltsstoffe, insbesondere jedoch die bereits weiter oben beschriebenen Inhaltsstoffe, enthalten, die vorzugsweise bereits in einem teilchenförmigen Vorgemisch enthalten sind, welches zu den Formkörpern verpreßt wird. Vorzugsweise haben diese Vorgemische Zusammensetzungen, die den Zusammensetzungen der resultierenden Formkörper, die bereits oben beschrieben wurden, entsprechen. Unabhängig von der Zusammensetzung der in Verfahrensschritt a) zu verpressenden Vorgemische können physikalische Parameter der Vorgemische so gewählt werden, daß vorteilhafte Formkörpereigenschaften resultieren.

- 30 So weisen in bevorzugten Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens die in Schritt a) verpreßten teilchenförmigen Vorgemische Schüttgewichte oberhalb von 600 g/l, vorzugsweise oberhalb von 700 g/l und insbesondere oberhalb von 800 g/l auf.

- Auch die Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Verfahren weist das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.

- Bei der Durchführung des Verfahrensschritts a) ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Muldenformkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich der Verfahrensschritt a) auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorgemischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird.

- Aufgrund des zunehmenden technischen Aufwands sind in der Praxis zweischichtige Formkörper bevorzugt. Bereits bei diesem Zwischenschritt im erfindungsgemäßen Verfahren können aus der Aufteilung bestimmter, bereits oben beschriebener Inhaltsstoffe auf die einzelnen Schichten die auch bereits oben beschriebenen Vorteile erzielt werden.

- Unabhängig davon, ob die Formkörper ein- oder mehrphasig gestaltet sind, wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tabletierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

- 55 Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tabletierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemischs näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemischs wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tabletierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbe-

fördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können. Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebepahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrizentische erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung für die Durchführung des Verfahrensschritts a) geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N. V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei wie bereits beschrieben in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Ein wesentliches Merkmal eines erfindungsgemäß bevorzugten Verfahrens ist es, daß die Formkörper, die in Schritt a) hergestellt werden, eine Mulde aufweisen, welche wie weiter unten beschrieben in Schritt b2) mit der in Schritt b1) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion befüllt wird. Diese Mulde kann die unterschiedlichsten geometrischen Ausgestaltungsformen aufweisen, wobei die Geometrie der Mulde unabhängig von der Geometrie der Formkörper ist. So sind beispielsweise runde Formkörper mit runden, ellipsenförmigen, drei-, vier-, fünf oder mehrseitigen Mulden denkbar. Die genannten Muldenformen können ebenso bei rechteckigen oder quadratischen Formkörpern verwirklicht werden, wobei die Ecken der Formkörper abgerundet sein können. Auch die Seitenwände der Mulde können unterschiedlich verlaufen – denkbar sind hier sämtliche Übergangsformen von der vertikalen Seitenwand bis hin zu flacher verlaufenden Geraden oder kurvenförmig ausgestalteten Muldenwänden. Besonders geeignete Muldengeometrien sind in der deutschen Patentanmeldung DE-A-198 22 973 beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarten geometrischen Faktoren gelten bevorzugt auch für die im Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Muldenformkörper.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi Dt}$$

Hierin steht σ für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

Verfahrensschritt b)

Im Verfahrensschritt b) wird ein Formkörper eines Wasch- oder Reinigungshilfsmittels hergestellt. Der Schritt kann dabei an sich in der gleichen Weise, wie Schritt a) erfolgen, wobei das Vorgemisch jedoch, die oben für solche Wasch- oder Reinigungshilfsmittel beschriebenen Inhaltsstoffe enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Formkörper in Schritt b) jedoch durch b1) Herstellung einer Schmelzsuspension oder -emulsion aus einer Hüllsubstanz, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist und einem oder

mehreren in ihr dispergierten oder suspendierten Aktivstoff(en), b2) Einfüllen der Schmelzsuspension oder -emulsion bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts der Hüllsubstanz in geeignete Formen und b3) anschließendes Abkühlen bzw. ggf. einer Nachbehandlung, hergestellt. Geeignete Hüllsubstanzen, die in Schritt b1) eingesetzt werden können wurden bereits weiter oben beschrieben.

- 5 Bei außergewöhnlich niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen unter 0°C, kann die Umhüllung bei Stoßbelastung oder Reibung zerbrechen. Um die Stabilität bei solch niedrigen Temperaturen zu verbessern, können der Umhüllung gegebenenfalls Additive zugemischt werden. Geeignete Additive müssen sich vollständig mit dem geschmolzenen Wachs vermischen lassen, dürfen den Schmelzbereich der Hüllsubstanzen nicht signifikant ändern, müssen die Elastizität der Umhüllung bei tiefen Temperaturen verbessern, dürfen die Durchlässigkeit der Umhüllung gegenüber Wasser oder Feuchtigkeit im allgemeinen nicht erhöhen und dürfen die Viskosität der Schmelze des Hüllmaterials nicht soweit erhöhen, daß eine Verarbeitung erschwert oder gar unmöglich wird. Geeignete Additive, welche die Sprödigkeit einer im wesentlichen aus Paraffin bestehenden Umhüllung bei tiefen Temperaturen herabsetzen, sind beispielsweise EVA-Copolymere, hydrierte Harzsäuremethylester, Polyethylen oder Copolymere aus Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

- 10 Ein weiteres zweckmäßiges Additiv bei der Verwendung von Paraffin als Umhüllung ist der Zusatz einer geringen Menge eines Tensids, beispielsweise eines C₁₂₋₁₈-Fettalkoholsulfats. Dieser Zusatz bewirkt eine bessere Benetzung des einzubettenden Materials durch die Umhüllung. Vorteilhaft ist ein Zusatz des Additivs in einer Menge von etwa < 5 Gew.-%, bevorzugt < etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz. Der Zusatz eines Additivs kann in vielen Fällen dazu führen, daß auch Aktivsubstanzen umhüllt werden können, die ohne Additivzusatz in der Regel nach dem Schmelzen des Umhüllungsmaterials einen zähen, plastischen Körper aus Paraffin und teilgelöster Aktivsubstanz bilden.

- 20 Es kann im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) von Vorteil sein, der Hüllsubstanz weitere Additive hinzuzufügen, um beispielsweise ein frühzeitiges Absetzen der zu umhüllenden Aktivstoffe während des Erkaltes zu verhindern. Die hierzu einsetzbaren Antiabsetzmittel, die auch als Schwebemittel bezeichnet werden, sind aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der Lack- und Druckfarbenherstellung, bekannt. Um beim Übergang vom plastischen Erstarrungsbereich zum Feststoff Sedimentationserscheinungen und Konzentrationsgefälle der zu umhüllenden Substanzen zu vermeiden, bieten sich beispielsweise grenzflächenaktive Substanzen, in Lösungsmitteln dispergierte Wachse, Montmorillonite, organisch modifizierte Bentonite, (hydrierte) Ricinusölderivate, Sojalecithin, Ethylcellulose, niedermolekulare Polyamide, Metallsalze, Calciumseifen oder hydrophobisierte Kieselsäuren an. Weitere Stoffe, die die genannten Effekte bewirken, stammen aus den Gruppen der Antiausschwimmittel und der Thixotropiermittel und können chemisch als Silikonöle (Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, Polyether-modifizierte Methylalkylpolysiloxane), oligomere Titanate und Silane, Polyamine, Salze aus langkettigen Polyaminen und Polycarbonsäuren, Amin/Amid-funktionelle Polyester bzw. Amin/Amid-funktionelle Polyacrylate bezeichnet werden.

- Zusatzmittel aus den genannten Stoffklassen sind kommerziell in ausgesprochener Vielfalt erhältlich. Handelsprodukte, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft als Additiv zugesetzt werden können, sind beispielsweise Aerosil® 200 (pyrogene Kieselsäure, Degussa), Bentone SD-1, SD-2, 34, 52 und 57 (Bentonit, Rheox), Bentone® SD-3, 27 und 38 (Hectorit, Rheox), Tixogel® EZ 100 oder VP-A (organisch modifizierter Smectit, Südchemie), Tixogel® VG, VP und VZ (mit QAV beladener Montmorillonit, Südchemie), Disperbyk® 161 (Blockcopolymer, Byk-Chemie), Borchigen® ND (sulfogruppenfreier Ionenaustauscher, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solperse® (aromatisches Ethoxylat, ICI), Surfynol®-Typen (Air Products), Tamol®- und Triton®-Typen (Rohm&Haas), Texaphor® 963, 3241 und 3250 (Polymere, Henkel), Rilanit®-Typen (Henkel), Thixcin® E und R (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® ST und GST (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR und TSR 100 (Polyamid-Polymere, Rheox), Thixatrol® 289 (Polyester-Polymer, Rheox) sowie die unterschiedlichen M-P-A®-Typen X, 60-X, 1078-X, 2000-X und 60-MS (organische Verbindungen, Rheox).

- Die genannten Hilfsmittel können im erfindungsgemäßen Verfahren je nach Umhüllungsmaterial und zu umhüllenden Material in variierenden Mengen eingesetzt werden. Übliche Einsatzkonzentrationen für die vorstehend genannten Antiabsetz-, Antiausschwimm-, Thixotropier- und Dispergiermittel liegen im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension bzw. -emulsion.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren bevorzugt, bei denen die in Schritt b) hergestellte Schmelzsuspension oder -emulsion weitere Additive aus der Gruppe der Antiabsetzmittel, Schwebemittel, Antiausschwimmittel, Thixotropiermittel und Dispergierhilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension oder -emulsion, enthält.

- Insbesondere bei der Herstellung von Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, die Aktivstoffe enthalten, welche bei der Verarbeitungstemperatur flüssig sind, ist der Einsatz spezieller Emulgatoren vorteilhaft. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und der Polyoxyalkylensiloxane äußerst gut geeignet sind.

- Unter Fettalkoholen werden dabei die aus nativen Fetten bzw. Ölen über die entsprechenden Fettsäuren (siehe unten) erhältlichen Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verstanden. Diese Alkohole können je nach der Herkunft des Fetts bzw. Öls, aus dem sie gewonnen werden, in der Alkylkette substituiert oder stellenweise ungesättigt sein.

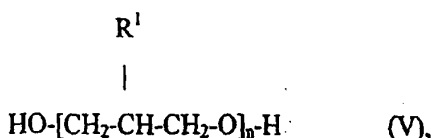
- 60 Als Emulgatoren werden im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt h) als Emulgator(en) daher bevorzugt C₆₋₂₂-Fettalkohole, vorzugsweise C₈₋₂₂-Fettalkohole und insbesondere C₁₂₋₁₈-Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung der C₁₆₋₁₈-Fettalkohole, eingesetzt.

- Als Emulgatoren können auch sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Fettsäuren verwendet werden. Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Auch bei den ungesättigten Fettsäuren sind die bei Raumtemperatur festen Spezies gegenüber den flüssigen bzw. pastösen bevorzugt. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

So lassen sich als Emulgatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octodecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure, α - und β -Eläostearinsäure, Gadoleinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecensäure, Tridecensäure, Pentadecensäure, Heptadecensäure, Nonadecensäure, Heneicosäure, Tricosäure, Pentacosäure, Heptacosäure.

In bevorzugten Verfahrensschritten b) werden als Emulgator(en) C_{6-22} -Fettsäuren, vorzugsweise C_{8-22} -Fettsäuren und insbesondere C_{12-18} -Fettsäuren unter besonderer Bevorzugung der C_{16-18} -Fettsäuren, eingesetzt.

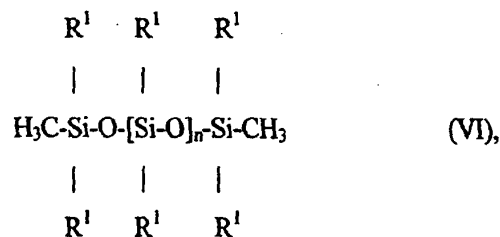
Besonders bevorzugte Emulgatoren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyglycerinester, insbesondere Ester von Fettsäuren mit Polyglycerinen. Diese bevorzugten Polyglycerinester lassen sich durch die allgemeine Formel V beschreiben



in der R^1 in jeder Glycerineinheit unabhängig voneinander für H oder einen Fettacylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, und n für eine Zahl zwischen 2 und 15, vorzugsweise zwischen 3 und 10, steht.

Diese Polyglycerinester sind insbesondere mit den Polymerisationsgraden $n = 2, 3, 4, 6$ und 10 bekannt und kommerziell verfügbar. Da Stoffe der genannten Art auch in kosmetischen Formulierungen weite Verbreitung finden, sind etliche dieser Substanzen auch in der INCI-Nomenklatur klassifiziert (CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997). Dieses kosmetische Standardwerk beinhaltet beispielsweise Informationen zu den Stichworten POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL ETHER, POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALINOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-3-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE, POLYGLYCERYL-12-HYDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTASTEARATE, POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-6-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-LAURATE, POLYGLYCERYLMETHACRYLATE, POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLYGLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-OLEATE, POLYGLYCERYL-4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE, POLYGLYCERYL-8-OLEATE, POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOSOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLYGLYCERYL-2-STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLYGLYCERYL-4-STEARATE, POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLYGLYCERYL-10-STEARATE, POLYGLYCERYL-2-TETRAISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-TETRASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TRIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. Die kommerziell erhältlichen Produkte unterschiedlicher Hersteller, die im genannten Werk unter den vorstehend genannten Stichwörtern klassifiziert sind, lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) vorteilhaft als Emulgatoren einsetzen.

Eine weitere Gruppe von Emulgatoren, die im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) Verwendung finden können, sind substituierte Silicone, die mit Ethylen- bzw. Propylenoxid umgesetzte Seitenketten tragen. Solche Polyoxoalkylensiloxane können durch die allgemeine Formel VI beschrieben werden



in der jeder Rest R^1 unabhängig voneinander für $-CH_3$ oder eine Polyoxyethylen- bzw. -propylengruppe $-[CH(R^2)-CH_2-O]_x$ -Gruppe, R^2 für H oder $-CH_3$, x für eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 20 und insbesondere unter 10, steht und n den Polymerisationsgrad des Silikons angibt.

Optional können die genannten Polyoxoalkylensiloxane auch an den freien OH-Gruppen der Polyoxyethylen- bzw. Polyoxypropylen-Seitenketten verethert oder verestert werden. Das unveretherte und unveresterte Polymer aus Dimethylsiloxan mit Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen wird in der INCI-Nomenklatur als DIMETHICONE COPOLYOL bezeichnet und ist unter den Handelsnamen Abil B (Goldschmidt), Alkasil® (Rhône-Poulenc), Silwet® (Union Carbide) oder Belsil® DMC 6031 kommerziell verfügbar.

Das mit Essigsäure veresterte DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE (beispielsweise Belsil® DMC 6032, -33 und -35, Wacker) und der DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (bsp KF352A, Shin Eisu) sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrensschritts b1) ebenfalls als Emulgatoren einsetzbar.

- Bei den Emulgatoren gilt wie bereits bei den Umhüllungsmaterialien und den zu umhüllenden Substanzen, daß sie über einen breit variierenden Bereich eingesetzt werden können. Üblicherweise machen Emulgatoren der genannten Art 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des Gewichts der Schmelzsuspension bzw. -emulsion aus.

- In bevorzugten Verfahren enthält die in Schritt b1) hergestellte Schmelzsuspension oder -emulsion zusätzlich Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und/oder Polyoxyalkylensiloxane in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension oder -emulsion.

Verfahrensschritte b2) und b3)

- Im Verfahrensschritt b2) wird die Schmelzsuspension oder -emulsion in geeignete Formen eingefüllt. Es kann sich dabei um beliebige Formen handeln, die dann die Form des erhaltenen Wasch- oder Reinigungshilfsmittelformkörpers bestimmen. Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, wenn es sich bei den Formen um die in Schritt a) hergestellten Muldenformkörper handelt, die mit der separat hergestellten Schmelzsuspension bzw. -emulsion bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur der Hüllsubstanz befüllt werden. Die Temperatur der einzufüllenden Schmelze kann dabei beliebig hoch gewählt werden, im Hinblick auf temperaturempfindliche Inhaltsstoffe ist es aber bevorzugt, daß der Verfahrensschritt b2) bei Temperaturen durchgeführt wird, die maximal 10°C, vorzugsweise maximal 5°C und insbesondere maximal 2°C oberhalb der Erstarrungstemperatur der Schmelzsuspension oder -emulsion liegen.

- Das Eindosieren der Schmelzsuspension oder -emulsion in die Mulde des vorgefertigten Formkörpers erfolgt dabei vorzugsweise mittels einer Kolbendosierpumpe, einer pneumatischen Pumpe, einer Schlauchpumpe oder einer Zahnradpumpe.

Diese Pumpen sind dem Fachmann für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete geläufig, so daß er je nach Zusammensetzung der Schmelzsuspension bzw. -emulsion keine Schwierigkeiten hat, die hinsichtlich Dimension, Material und Arbeitsweise richtige Pumpe auszuwählen. Für Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, die Tenside, Bleichmittel oder Duftstoffe enthalten, haben sich dabei insbesondere Kolbendosierpumpen bewährt.

- Die Formkörper können vor dem Befüllen mit der Schmelze vorbehandelt worden sein, um die Haftung der Schmelze in der Mulde zu verbessern. So ist es beispielsweise möglich, einen geeigneten Haftvermittler auf die Muldenflächen aufzubringen, der die Haftung der Schmelze am Formkörper sicherstellt, so daß bei Transport und Handhabung der Formkörper sich die erstarrte Muldenfüllung nicht vom Formkörper trennen kann.

- Verfahrenstechnisch eleganter und einfacher ist es, daß die Muldenformkörper vor dem Befüllen mit der Schmelzsuspension oder -emulsion aufgewärmt werden, um die Haftung der erkaltenden Schmelze zu verbessern. Auf diese Weise kann die erkaltende Schmelze zumindest teilweise in die Randbereiche der Mulde eindringen und sorgt bei Erstarren so für einen dauerhaften und festen Haftverbund.

- In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist es gerade erwünscht, daß sich die Formkörper nach dem Erstarren der Schmelze wieder leicht voneinander trennen. Auch hier kann es sinnvoll sein, die Formkörper vor dem Befüllen mit der Schmelze vorzubehandeln, um das Ablösen der Schmelze aus der Mulde zu verbessern. So ist es beispielsweise möglich geeignete Trennmittel auf die Muldenflächen aufzubringen, die die Haftung der Schmelze am Formkörper verringern. Es kann jedoch auch schon genügen, wenn die Muldenformkörper vor dem Befüllen mit der Schmelzsuspension oder -emulsion gekühlt werden, um die Haftung der erkaltenden Schmelze zu verringern.

- Das Erkalten der Schmelze kann entweder bei Raumtemperatur erfolgen, oder durch Kühlung beschleunigt werden. Nach Erkalten der Schmelze werden die Formkörper vorzugsweise mechanisch aus der Mulde bzw. der Gießform gelöst und gegebenenfalls weiteren Formungsschritten, wie Entgraten, zugeführt.

Verfahrensschritt c)

- Im Verfahrensschritt c) wird eine geeignete Anzahl der in den Schritten a) bzw. b) hergestellten Formkörper in eine an mindestens einer Seite offenen Formpackung gefüllt. Unter einer geeigneten Anzahl ist dabei eine solche Anzahl von Wasch- oder Reinigungsmittelformkörpern bzw. Formkörpern von Wasch- oder Reinigungshilfsmitteln zu verstehen, wie sie sinnvoller Weise in einer Portion für einen Wasch- oder Reinigungsgang eingesetzt wird. Dabei ist es insbesondere von Vorteil, wenn die Mengen des Wasch- oder Reinigungsmittels und des Wasch- oder Reinigungshilfsmittels über die Anzahl in ihrer Dosierung aufeinander abgestimmt werden. Bei der Formpackung handelt es sich wie bereits weiter oben beschrieben, vorzugsweise um Portionsbeutel, die aus einem wasserlöslichen oder wasserunlöslichen Material bestehen können.

Verfahrensschritt d)

- In Schritt d) wird die gefüllte Portionspackung dann durch Aufbringen eines wasserlöslichen oder bei einer bestimmten Temperatur schmelzbaren Materials auf mindestens einen Teil einer Innenwand der offenen Seite der Packung und ggf. Zusammenpressen der offenen Seite der Packung zu einer Siegelnaht verschlossen.

- Bei den wasserlöslichen oder schmelzbaren Materialien handelt es sich um die bereits weiter oben beschriebenen Materialien. Bevorzugt kann es hier zum einen sein, wenn es sich bei den Materialien oder Teilen davon um Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln handelt zum anderen ist es bevorzugt, hier wasserlösliche Klebstoffe oder Schmelzklebstoffe einzusetzen, wie sie ebenfalls bereits weiter oben beschrieben wurden.

Sinnvollerweise wird die Packung anschließend durch Zusammenpressen der beschichteten Wand bzw. Wände ver-

DE 199 45 849 A 1

geschlossen. Die resultierende Siegelnaht verschließt die Packung bei Lagerung und Transport und setzt die Inhaltsstoffe entweder durch Auflösen der Siegelnaht in Wasser oder bei Verwendung eines schmelzbaren Materials durch Schmelzen des Materials bei Temperaturerhöhung frei.

In einer anderen Ausführungsform kann die Packung durch Krempeln verschlossen werden. Bei diesem Vorgang wird die gefaltete Packung mehrfach umgeschlagen und dann mit einer Prägung versehen. Ein derartiger Verschuß hat den Vorteil, daß der Feuchtigkeitszutritt auf die Siegelnaht erschwert wird und damit die Stabilität der Packung beim Lagern erhöht wird.

Beispiele

Herstellung von Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen

Verfahrensschritt a)

Herstellung von Muldenformkörpern

Durch Verpressen zweier unterschiedlicher Vorgemische wurden zweischichtige rechteckige Formkörper hergestellt, die eine Mulde in Form einer Halbellipse aufwiesen. Dabei bestanden die Formkörper zu 75 Gew.-% aus Unter- und zu 25 Gew.-% aus Oberphase. Die Zusammensetzung (in Gew.-%, bezogen auf das jeweilige Vorgemisch) der beiden Vorgemische und damit der zwei unterschiedlichen Phasen der Muldenformkörper zeigt die nachstehende Tabelle:

	Vorgemisch 1 (Unterphase)	Vorgemisch 2 (Oberphase)
Natriumcarbonat	32,0	-
Natriumtripolyphosphat	52,0	91,4
Natriumperborat	10,0	-
Tetraacetylenethyldiamin	2,5	-
Benzotriazol	1,0	-
C ₁₂ -Fettalkohol mit 3 EO	2,5	-
Farbstoff		0,2
Enzyme		6,0
Parfüm		0,4
Silikonöl		2,0

Verfahrensschritt b1)

Herstellung von Schmelzsuspensionen/-emulsionen

Durch Erhitzen des Hüllmaterials und Einrühren der Aktivsubstanzen und optionalen Hilfsstoffe wurden drei Schmelzdispersionen/-emulsionen SDE 1 bis 3 hergestellt, deren Zusammensetzung (Gew.-%, bezogen auf die Schmelze) in der nachstehenden Tabelle angegeben ist:

	SDE 1 (Bleichkern)	SDE 2 (Tensidkern)	SDE 3 (Duftkern)
Paraffin 57-60°C	50,0	60,0	95,0
Dichlorisocyanursäure	35,0	-	-
Poly Tergent SLF-18B-45*	-	33,3	-
Parfüm	-	-	5,0
Tylose MH 50	15,0	-	-
Polyglycerin-12-hydroxystearat	-	6,7	-

*: Alkoholalkoxylat der Firma Olin Chemicals, Erweichungspunkt 25-45°C

Verfahrensschritt b2)

Eingießen der Schmelzsuspensionen/-emulsionen in die Formkörper

Die in Schritt b1) hergestellten Schmelzdispersionen/-emulsionen wurden in folgenden Gewichtsverhältnissen (Angaben in Gew.-%, bezogen auf den fertig befüllten Formkörper) in die im Verfahrensschritt a) hergestellten Muldenformkörper eingegossen, wobei die Formkörper vor dem Eingießen auf 40°C erwärmt worden waren:

	Muldenformkörper mit Bleichmittelkern	Muldenformkörper mit Tensidkern	Muldenformkörper mit Parfümkern
Muldenformkörper	96,0	96,0	96,0
SDE 1	4,0	-	-
SDE 2	-	4,0	-
SDE 3	-	-	4,0

Verfahrensschritt b3)

Abkühlen und Nachbehandlung

Die befüllten Formkörper wurden bei Raumtemperatur erkalten gelassen und anschließend werden die Schmelzkern mechanisch aus der Milde entfernt.

Verfahrensschritte c) und d)

Verpacken

In einen aus Polypropylen-Folie vorgefertigten, auf einer Seite offenen Beutel werden je eine Muldentablette und ein Schmelzkern eingefüllt. Die Folie wird unter Anwendung eines wasserlöslichen Klebstoffes versiegelt.

Die vorstehenden Beispiele zeigen Formkörper, in denen der Schmelzkern löseverzögert freigesetzt wird. In weiteren Beispielen wurden Schmelzdispersionen von n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA) in leicht löslichen Hüllsubstanzen hergestellt, die die positiven Effekte auch bei beschleunigter Freisetzung belegen. Hierbei wurden gemäß dem oben beschriebenen Verfahrensschritt a) Muldenformkörper hergestellt. Durch Erhitzen des jeweiligen Hüllmaterials und Einrühren der Aktivsubstanz (MMA) wurden Schmelzdispersionen SDE 4 bis 8 hergestellt, deren Zusammensetzung (Gew.-%, bezogen auf die Schmelze) in der nachstehenden Tabelle angegeben ist:

	SDE 4	SDE 5	SDE 6	SDE 7	SDE 8
Sokalan®-BM 1*	44,0	50,0	60,0	60,0	60,0
PEG 1550 (Smp. 45–50 °C)	44,0	50,0	40,0	-	-
PEG 3000 (Smp. 50–56 °C)	-	-	-	40,0	-
PEG 4000	-	-	-	-	40,0
Citronensäure	4,8	-	-	-	-
Natriumhydrogencarbonat	7,2	-	-	-	-

* n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), ca. 50% auf Träger (BASF)

Patentansprüche

1. Mittel zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere zum maschinellen Spülen von Geschirr, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Komponente, die während eines ersten Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, und eine Komponente, die während eines weiteren Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, enthält und beide Komponenten gemeinsam in einer Portionspackung verpackt sind, wobei es zur Anwendung des Mittels nicht erforderlich ist, die Komponenten aus der Portionspackung zu entfernen.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Portionspackung um einen Beutel aus im wesentlichen wasserunlöslichen Material handelt, der mit einem wasserlöslichen Material versiegelt ist.
3. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Portionspackung um einen Beutel aus im wesentlichen wasserunlöslichen Material handelt, der mindestens eine Siegelnaht aufweist, die die Inhaltsstoffe bei einer vorgegebenen Temperatur freisetzt.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Siegelnaht einen Wasch- oder Reinigungsaktivstoff enthält, der ausgewählt ist aus den üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Siegelnaht um einen schmelzbaren Stoff, insbesondere einen Schmelzklebstoff handelt.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Portionsbeutel eine Befestigungseinrichtung aufweist.
7. Mittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Befestigungseinrichtung um eine Vorrichtung handelt, die es erlaubt die Portionspackung in einer Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere einer Geschirrspülmaschine, so reversibel anzubringen, daß die leere Packung nach Durchführung des Wasch- oder Reinigungsganges wieder entfernt werden kann.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Befestigungseinrichtung um eine Vorrichtung handelt, die ein reversibles Ankleben der Portionspackung an der Wand der Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere der Geschirrspülmaschine ermöglicht.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Befestigungseinrichtung um eine Vorrichtung handelt, die ein Aufhängen der Portionspackung in der Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere der Geschirrspülmaschine ermöglicht.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Befestigungseinrichtung um eine Vorrichtung handelt, die zusammen mit einem Gegenstück, das permanent mit der Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere der Geschirrspülmaschine verbunden wird, ein reversibles Befestigen der Portionspackung ermöglicht.
11. Mittel nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Befestigungseinrichtung um einen Klettverschluß handelt, dessen eines Teilstück an der Innenraumoberfläche der Maschine zum maschinellen Waschen oder Reinigen, insbesondere der Geschirrspülmaschine angebracht wird.
12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei den Inhaltsstoffen des Portionsbeutels um Formkörper, insbesondere mindestens einen verpreßten und einen unverpreßten Formkörper handelt.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 6 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Portionspackung um einen Beutel aus wasserlöslichem Material handelt.
14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Komponente, die während eines ersten Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, um eine Komponente handelt, die während des Hauptspülgangs einer Geschirrspülmaschine aktiv ist, und es sich bei der Komponente, die während eines weiteren Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, um eine Komponente handelt, die während des Klarspülgangs einer Geschirrspülmaschine aktiv ist.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei der Komponente, die während eines ersten Wasch- oder Reinigungsgangs aktiv ist, um ein Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere einen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper handelt, und es sich bei der Komponente, die während eines weiteren

Wasch- oder Reinigungsgang aktiv ist, um ein Wasch- oder Reinigungshilfsmittel, insbesondere einen Formkörper eines Wasch- oder Reinigungshilfsmittels handelt.

16. Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel Builder in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-% und Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-% enthält.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- oder Reinigungsmittel als mehrschichtige Formkörper, insbesondere als zweischichtiger Formkörper vorliegt, in dem vorzugsweise mehrere, insbesondere zwei unterschiedliche Phasen vorliegen.
18. Mittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phase ein oder mehrere Bleichmittel und eine andere ein oder mehrere Enzyme enthält.
19. Mittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phase ein oder mehrere Bleichmittel und eine andere ein oder mehrere Bleichaktivatoren enthält.
20. Mittel nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper eines Wasch- oder Reinigungshilfsmittels eine Hüllsubstanz mit einem Schmelzbereich von 45°C bis 75°C enthält, die bevorzugt mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält.
21. Mittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält.
22. Mittel nach einem der Ansprüche 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% des Formkörpers ausmacht und der bzw. die Aktivstoff(e) in dem Wasch- oder Reinigungshilfsmittelformkörper ausgewählt sind aus der Gruppe der Enzyme, Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylthylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), Tenside, vorzugsweise aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder und/oder Duftstoffe.
23. Verfahren zur Herstellung einer Wasch- und Reinigungsmittelpartionspackung, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) ein Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper hergestellt wird,
 - b) ein Formkörper eines Wasch- oder Reinigungshilfsmittels hergestellt wird,
 - c) eine geeigneter Anzahl der unter a) bzw. b) hergestellten Formkörper in einer an mindestens einer Seite offene Formpackung gefüllt wird und
 - d) die Portionspackung durch Aufbringen eines wasserlöslichen oder bei einer bestimmten Temperatur schmelzbaren Materials auf mindestens einen Teil einer Innenwand der offenen Seite der Packung und ggf. Zusammenpressen der offenen Seite der Packung zu einer Siegelnaht verschlossen wird.
24. Verfahren zur Herstellung einer Wasch- und Reinigungsmittelpartionspackung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper in Schritt b) durch b1) Herstellung einer Schmelzsuspension oder -emulsion aus einer Hüllsubstanz, die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist und einem oder mehreren in ihr dispergierten oder suspendierten Aktivstoff(en), b2) Einfüllen der Schmelzsuspension oder -emulsion bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts der Hüllsubstanz in geeignete Formen und b3) anschließendes Abkühlen bzw. ggf. einer Nachbehandlung, erfolgt.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) ein teilchenförmiges Vorgemisch verpreßt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch vorzugsweise Builder in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, und Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Vorgemisch, enthält.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch ein Schüttgewicht oberhalb von 600 g/l, vorzugsweise oberhalb von 700 g/l und insbesondere oberhalb von 800 g/l aufweist.
28. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind und das Vorgemisch besonders bevorzugt eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.
29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) mehrschichtige Formkörper in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) zweischichtige Formkörper hergestellt werden, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Enzyme enthält.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) zweischichtige Formkörper hergestellt werden, indem zwei unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden, von denen eines ein oder mehrere Bleichmittel und das andere ein oder mehrere Bleichaktivatoren enthält.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt a) Formkörper herge-

stellt werden, die eine Mulde aufweisen.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz in Schritt b) einen Schmelzbereich von 45°C bis 75°C aufweist und bevorzugt mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 55°C enthält.

34. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz mindestens einen Stoff aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält.

35. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz 20 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% und insbesondere 40 bis 50 Gew.-% der in Schritt b1) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion ausmacht und der bzw. die Aktivstoff(e) in der in Schritt b1) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion ausgewählt sind aus der Gruppe der Enzyme, Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOST), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), Tenside, vorzugsweise aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder und/oder Duftstoffe.

36. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß der bzw. die Aktivstoff(e) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 45 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% der in Schritt b1) hergestellten Schmelzsuspension oder -emulsion ausmachen.

37. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b1) hergestellte Schmelzsuspension oder -emulsion weitere Hilfsstoffe aus der Gruppe der Antiabsetzmittel, Schwebemittel, Anti-ausschwimmittel, Thixotropiermittel und Dispergierhilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension oder -emulsion, enthält.

38. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt b1) hergestellte Schmelzsuspension oder -emulsion zusätzlich Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und/oder Polyoxyalkylensiloxane in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 15 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 2,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Schmelzsuspension oder -emulsion, enthält.

39. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 38, dadurch gekennzeichnet, daß der Verfahrensschritt b2) bei Temperaturen durchgeführt wird, die maximal 10°C, vorzugsweise maximal 5°C und insbesondere maximal 2°C oberhalb der Erstarrungstemperatur der Schmelzsuspension oder -emulsion liegen und die Schmelzsuspension oder -emulsion mittels einer Kolbendosierpumpe, einer pneumatischen Pumpe, einer Schlauchpumpe oder einer Zahnradpumpe in die Formen eingefüllt wird.

40. Verfahren nach einem der Ansprüche 24 bis 39, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den geeigneten Formen in Schritt b2) um Mulden handelt, die die Formkörper aus Schritt a) aufweisen.

- Leerseite -

Multicomponent pack

The present invention relates to washing and cleaning composition portion packs with components which are active during different washing or cleaning cycles. The invention was based on the object of designing portion packs which release, in a suitable manner, washing or cleaning composition components at different times during a washing or cleaning cycle. The object is achieved by compositions for machine washing or cleaning which comprise a component which is active during the first washing or cleaning cycle, and a component which is active during a further washing or cleaning cycle, the components being packaged together in one portion pack, and it is not necessary when using the composition to remove the components from portion packs. Also described is a process for the preparation of such compositions.

DE 199 45 849 A1

Description

5 The present invention relates to washing or cleaning composition portion packs with components which are active during different washing or cleaning cycles.

10 Washing and cleaning compositions and also processes for their preparation have been known for a long time and are described extensively in the prior art. Usually, washing or cleaning compositions are supplied to the consumer in the form of spray-dried or granulated solid products or in the form of a liquid
15 product. As a result of the consumer's desire for means of easy dosing, as well as the two mentioned classic variants, products in preportioned form have become established on the market and are likewise described in the prior art. Descriptions can be found of washing or
20 cleaning compositions in the form of compressed shaped bodies, i.e. tablets, blocks, briquettes, rings and the like, and also portions of solid and/or liquid washing or cleaning compositions packaged in sachets.

25 In the case of individual dose amounts of washing or cleaning compositions which reach the market place packaged in sachets, sachets made of water-soluble film have gained acceptance. These make it unnecessary for the consumer to tear open the packaging. In this way,
30 easy dosing of an individual portion appropriate for one washing or cleaning cycle is possible by placing the sachet directly into the washing machine or dishwashing machine, specifically into the detergent chamber thereof, or by adding the sachet to a certain
35 amount of water, for example in a bucket, a bowl or in a handwashing basin. The sachet surrounding the washing or cleaning composition portion dissolves upon reaching a certain temperature without leaving a residue. Washing and cleaning compositions packaged in sachets

made of water-soluble film are also described in large numbers in the prior art.

For example, the earlier patent application
5 DE 198 31 703 discloses a portioned washing or cleaning composition preparation in a sachet made of water-soluble film, in particular a sachet made of (optionally acetalized) polyvinyl alcohol (PVAL), in which at least 70% by weight of the particles of the
10 washing or cleaning composition preparation have particle sizes $> 800 \mu\text{m}$.

European Patent EP-B-312 277 discloses portion sachets which have a seal which disintegrates in water under
15 mechanical action. This hot-sealable coating is a homopolymer or copolymer of polyvinylpyrrolidone.

Such packagings make it easy to handle washing or cleaning composition portions. The preportioning eases
20 metering of the composition, and the spontaneously dissolving packaging prevents contact by the user with the composition during use, which is in some circumstances aggressive. However, these packagings have the disadvantage that they release the entire
25 portioned amount at a certain point in time. However, it is desirable for many applications to release certain washing or cleaning composition components at other points in time during the washing or cleaning cycle than other components. There was therefore a need
30 for portion packs which release such components in a selective manner.

Accordingly, the present invention firstly provides a composition for machine washing or cleaning, in
35 particular for machine dishwashing, which is characterized in that it comprises a component which is active during a first washing or cleaning cycle, and a component which is active during a further washing or cleaning cycle, and both components are packaged

together in one portion pack, it not being necessary when using the composition to remove the components from the portion pack.

- 5 In a preferred embodiment, the portion pack is a sachet of essentially water-insoluble material which is sealed with a water-soluble material.

10 Suitable water-insoluble materials here are all customary water-insoluble packaging materials which are well known to the person skilled in the art in this field. Preferred packaging materials to be mentioned in this connection are, in particular, hydrocarbon-based polymers. Particularly preferred water-soluble
15 materials include, in particular, polyethylene, polypropylene, here very particularly oriented polypropylene and polymer mixtures, such as, for example, mixtures of the polymers already mentioned with polyethylene terephthalate.

20 The components are released in this embodiment as a result of the water-soluble seal dissolving. This water-soluble seal may, for example, be a water-soluble adhesive.

25 In the preferred embodiment, the portion pack may also be a sachet made of essentially water-insoluble material which has at least one sealing seam which releases the ingredients at a predefined temperature.

30 This water-soluble seal or sealed seam which releases the ingredients at a predefined temperature is, for example, a water-soluble adhesive. In addition, the sealing seam can be formed from a meltable substance,
35 in particular a melt adhesive. Release then takes place above the melting temperature of this substance.

Adhesives are generally divided into physically curing (glues, pastes, solvent-based adhesives, dispersion

adhesives, plastisol adhesives and hot-melt adhesives) and chemically curing (e.g. cyanoacrylate adhesives). The physically curing adhesives may be solvent-free (hot-melt adhesives) or solvent-containing. They cure
5 as the result of a change in state or as the result of evaporation of the solvent before or during the adhesion process and generally have a single component. These physically curing adhesives are types of adhesives preferably used in the present invention.
10 Particular preference is given to the use of the water- and solvent-free adhesives which are solid at room temperature and which are applied from the melt to the parts to be adhered and physically cured to join the parts together upon cooling with hardening. They are
15 referred to as hot-melt adhesives. The raw-material bases of the hot-melt adhesives are, inter alia, ethylene-ethyl acrylate copolymers, ethylene-vinyl acetate copolymers, polyamides, polyethersulphones, polyisobutene or polyvinylbutyral, which are often used
20 together with natural or synthetic resins and/or paraffins or microcrystalline waxes. The following substances of natural origin can also be used according to the invention as adhesives: gelatin, blood, alginates, shellac, tragacanth, gum arabic, agar agar,
25 resins, balsam, gutta-percha, bitumen and waxes. However, it is also possible to use customary adhesives based on other synthetic polymers, such as polyesters and polyurethanes.

30 In a preferred embodiment, the sealing seam comprises a washing or cleaning active substance which is chosen from the customary ingredients of washing or cleaning compositions. This washing or cleaning active substance may itself be a meltable substance which releases the
35 components above its melting point, or be a water-soluble substance. It may, however, also be an active substance which is merely embedded into the seal matrix, and thus, upon dissolution of the seal matrix, is released shortly before the other components.

The active substances which can in principle be used here include all customary ingredients of washing or cleaning compositions. In particular, mention is made
5 here of active substances, such as surfactants (anionic, nonionic, cationic and amphoteric surfactants), builder substances (inorganic and organic builder substances), bleaches (such as, for example, peroxy bleaches and chlorine bleaches), bleach
10 activators, bleach stabilizers, bleach catalysts, enzymes, special polymers (for example those with cobuilder properties), greying inhibitors, dyes and fragrances (perfumes), without the term being limited to these groups of substance. The individual
15 representatives of the classes of substance listed here are explained in more detail below in the listing of washing and cleaning composition ingredients. In particular, there is also the possibility of using polymeric adhesives which comprise poly(meth)acrylate
20 blocks and thus have cobuilder properties.

In a further preferred embodiment, the portion sachet has a fixing device. Such a fixing device is preferably a device which allows the portion pack to be reversibly
25 attached in a machine for machine washing or cleaning, in particular a dishwashing machine, such that the empty pack can be removed again after the washing or cleaning cycle has been carried out. In particular, the fixing device prevents the opened portion pack from
30 blocking the discharge filter of the machine in question during the washing or rinsing cycle, or, for example, adhering to the heating rods of a washing machine.

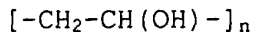
35 In this connection, it may be preferred if the fixing device is a device which allows the portion pack to be reversibly adhered to the wall of the machine for machine washing or cleaning, in particular the dishwashing machine. In an alternative embodiment, the

fixing device is a device which allows the portion pack to be hung up in the machine for machine washing or cleaning, in particular the dishwashing machine. The fixing device can, in particular, be designed such that, together with an article which is permanently connected to the machine for machine washing or cleaning, in particular the dishwashing machine, it permits reversible fixing of the portion pack. This hook-and-loop fixing device may, in particular, be Velcro fastening, one partial section of which is attached to the inside surface of the machine for machine washing or cleaning, in particular the dishwashing machine.

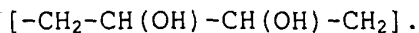
In another preferred embodiment of the invention, the portion pack is a sachet made of water-soluble material, in particular a water-soluble polymer material.

Suitable water-soluble polymer materials are in principle all polymer materials which can dissolve completely in the aqueous phase under the given conditions (temperature, pH, concentration of washing-active components). The polymer materials can particularly preferably belong to the groups of (acetalized) polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyethylene oxide, gelatin, cellulose and derivatives thereof and mixtures of said materials.

Polyvinyl alcohols (abbreviated PVAL) are polymers of the general structure



which contain, in small amounts, also structural units of the type



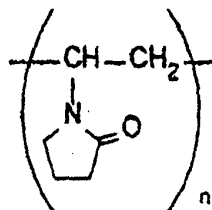
Since the corresponding monomer (vinyl alcohol) is not stable in free form, polyvinyl alcohols are obtained via polymer-analogous reactions by hydrolysis, industrially in particular by alkali-catalysed transesterification of polyvinyl acetate with alcohol, preferably with methanol. By means of these industrial processes, PVALs are also accessible which contain a predetermined residual fraction of acetate groups.

10 Commercially available PVAL (e.g. Mowiol® grades from Hoechst) are available as white-yellowish powders or granules with degrees of polymerization in the range from about 500 to 2 500 (corresponding to molar masses of from about 20 000 to 100 000 g/mol) and have various
15 degrees of hydrolysis of from 98 to 99 or from 87 to 89 mol%. They are thus partially saponified polyvinyl acetates with a residual content of acetyl groups of from about 1 to 2 or from 11 to 13 mol%.

20 The solubility in water of PVAL can be reduced by after-treatment with aldehydes (acetalization), by complexation with Ni or Cu salts or by treatment with dichromates, boric acid, borax, and thus be adjusted to the desired values in a targeted manner. Films made of
25 PVAL are largely impervious to gases such as oxygen, nitrogen, helium, hydrogen, carbon dioxide, but allow water vapour to pass through.

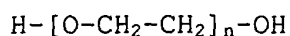
Examples of suitable water-soluble PVAL films are the
30 PVAL films obtainable under the name "SOLUBLON®" from Syntana Handelsgesellschaft E. Harke GmbH & Co. Their solubility in water can be adjusted to a precise degree, and films of this product series are available which are solid in the aqueous phase for all
35 temperature ranges relevant for the application.

Polyvinylpyrrolidones, referred to for short as PVP, can be described by the following general formula:



PVPs are prepared by free-radical polymerization of 1-vinylpyrrolidone. Standard commercial PVPs have molar masses in the range from about 2 500 to 750 000 g/mol and are supplied as white, hygroscopic powders or as aqueous solutions.

Polyethylene oxides, for short PEOX, are polyalkylene glycols of the general formula



which are prepared industrially by base-catalysed polyaddition of ethylene oxide (oxirane) in systems mostly containing small amounts of water with ethylene glycol as the starter molecule. They have molar masses in the range from about 200 to 5 000 000 g/mol, corresponding to degrees of polymerization n of from about 5 to $> 100\,000$. Polyethylene oxides have an extremely low concentration of reactive hydroxyl end-groups and exhibit only weak glycol properties.

Gelatin is a polypeptide (molar mass: about 15 000 to $> 250\,000$ g/mol), which is obtained predominantly by hydrolysis of the collagen present in skin and bones of animals under acidic or alkaline conditions. The amino acid composition of gelatin corresponds largely to that of the collagen from which it has been obtained, and varies depending on its provenance. The use of gelatin as water-soluble coating material in the form of hard or soft gelatin capsules is extremely widespread, in particular in the pharmaceutical industry. Gelatin is only used occasionally in the form of films due to its high cost compared with the abovementioned polymers.

For the purposes of the present invention, preference is also given to sachets made of water-soluble film of at least one polymer from the group consisting of starch and starch derivatives, cellulose and cellulose derivatives, in particular methylcellulose and mixtures thereof.

Starch is a homoglycan, where the glucose units are α -glycosidically linked. Starch is made up of two components of different molecular weight, from about 20 to 30% of straight-chain amylose (MW about 50 000 to 150 000) and 70 to 80% of branched-chain amylopectin (MW about 300 000 to 2 000 000). In addition, small amounts of lipids, phosphoric acid and cations are also present. Whereas amylose forms long, helical, intertwined chains with about 300 to 1 200 glucose molecules as a result of the bond in the 1,4-position, the chain in the case of amylopectin branches after, on average, 25 glucose building blocks as a result of the 1,6-bond to give a branch-like structure with about 1 500 to 12 000 molecules of glucose. As well as pure starch, for the preparation of water-soluble coatings of the washing and cleaning composition portions within the scope of the present invention, starch derivatives which are obtainable from starch by polymer-analogous reactions are also [lacuna]. Such chemically modified starches include here, for example, products of esterifications or etherifications in which hydroxyl hydrogen atoms have been substituted. However, starches in which the hydroxyl groups have been replaced by functional groups which are not bonded via an oxygen atom can also be used as starch derivatives. The group of starch derivatives includes, for example, alkali metal starches, carboxymethylstarch (CMS), starch esters and starch ethers, and amino starches.

Pure cellulose has the formal overall composition $(C_6H_{10}O_5)_n$ and, considered formally, is a β -1,4-poly-

acetal of cellobiose, which itself is constructed from two molecules of glucose. Suitable celluloses consist of about 500 to 5 000 glucose units and, accordingly, have average molar masses of from 50 000 to 500 000.

- 5 Cellulose-based disintegrants which can be used for the purposes of the present invention are also cellulose derivatives obtainable by polymer-analogous reactions from cellulose. Such chemically modified celluloses include, for example, products of esterifications or
10 etherifications in which hydroxyl hydrogen atoms have been substituted. However, celluloses in which the hydroxyl groups have been replaced by functional groups which are not bonded via an oxygen atom may also be used as cellulose derivatives. The group of cellulose
15 derivatives includes, for example, alkali metal celluloses, carboxymethylcellulose (CMC), cellulose esters and cellulose ethers, and amino celluloses.

- Preferred sachets made of water-soluble film consist of
20 a polymer with a molar mass between 5 000 and 500 000 daltons, preferably between 7 500 and 250 000 daltons and in particular between 10 000 and 100 000 daltons. The water-soluble film which forms the coating preferably has a thickness of from 1 to 150 μm ,
25 preferably from 2 to 100 μm , particularly preferably from 5 to 75 μm and in particular from 10 to 50 μm .

- The films, largely irrespective of whether they are water-soluble or water-insoluble films, can be prepared
30 by various preparation methods. In principle, mention may be made of blowing processes, calendering processes and casting processes. In a preferred process, the films are blown starting from a melt using air by means of a blowing mandrel to give a flexible tube. In the
35 calendering process, which is likewise one of the preferred preparation processes, the raw materials plasticized by suitable additives are atomized to form the films. Here, it may in particular be necessary to follow the atomizations with a drying step. In the

casting process, which is likewise one of the preferred preparation processes, an aqueous polymer dispersion is placed onto a heatable drying roll, is optionally cooled following evaporation of the water, and the film
5 is drawn off in the form of a sheet. Optionally, this sheet is additionally powdered before or during removal.

According to the invention, particular preference is
10 given to polyvinyl alcohol (PVAL) films for the water-soluble sachets. Particular preference is given to PVAL films which are soluble at a temperature in a range which corresponds to the temperature range of a wash cycle or cleaning cycle in which the at least one
15 washing-active preparation is to be used. Merely by way of example and without limitation, these are, for example, in the case of laundry washing cycles, temperatures of about $\leq 25^{\circ}\text{C}$ for the prewash, temperatures of about $\leq 90^{\circ}\text{C}$ for the main wash and
20 temperatures of about $\leq 30^{\circ}\text{C}$ for the post-wash or a fabric softener cycle and, for example, in the case of dish cleaning or dishwashing cycles, temperatures of about $\leq 20^{\circ}\text{C}$ for the prewash cycle, temperatures of about $\leq 55^{\circ}\text{C}$ for the main wash cycle and temperatures
25 of about $\leq 65^{\circ}\text{C}$ for the after-wash cycle or clear-rinse cycle.

In a particularly preferred embodiment, the ingredients of the portion sachet are shaped bodies, in particular
30 at least one compressed and one noncompressed shaped body.

In particular, the component which is active during a first washing or cleaning cycle is a component which is
35 active during the main washing cycle of a dishwashing machine, and the component which is active during a further washing or cleaning cycle is a component which is active during the clear-rinse cycle of a dishwashing machine. Alternatively, the component which is active

during a first washing or cleaning cycle is a washing or cleaning composition, in particular a washing or cleaning composition shaped body, and the component which is active during a further washing or cleaning cycle is a washing or cleaning auxiliary, in particular a shaped body of a washing or cleaning auxiliary.

Preferred ingredients of the compositions are substances from the group of builders. As well as the washing-active substances, such builders are the most important ingredients of washing and cleaning compositions. In the washing and cleaning composition shaped bodies prepared according to the invention, all builders customarily used in washing and cleaning compositions may be present, thus, in particular, zeolites, silicates, carbonates, organic cobuilders and - where there are no ecological reasons against their use - also phosphates. Said builders can also be used in surfactant-free shaped bodies, meaning that it is possible according to the invention to prepare shaped bodies which can be used for water softening.

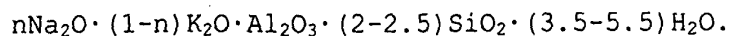
Suitable crystalline, layered sodium silicates have the general formula $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$, where M is sodium or hydrogen, x is a number from 1.9 to 4 and y is a number from 0 to 20 and preferred values of x are 2, 3 or 4. Such crystalline phyllosilicates are described, for example, in European patent application EP-A-0 164 514. Preferred crystalline phyllosilicates of the given formula are those in which M is sodium and x assumes the values 2 or 3. In particular, both β - and δ -sodium disilicates $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ are preferred, where β -sodium disilicate can, for example, be obtained by the process which is described in international patent application WO-A-91/08171.

It is also possible to use amorphous sodium silicates with an $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ modulus of from 1:2 to 1:3.3, preferably from 1:2 to 1:2.8 and in particular from 1:2

to 1:2.6, which have delayed dissolution and have secondary washing properties. The dissolution delay relative to conventional amorphous sodium silicates may have been brought about here in various ways, for example by surface treatment, compounding, compaction/compression or by overdrying. For the purposes of this invention, the term "amorphous" also embraces "X-ray-amorphous". This means that in X-ray diffraction experiments the silicates do not yield sharp X-ray reflections typical of crystalline substances, but instead yield at best one or more maxima of the scattered X-ray radiation, which have a breadth of several degree units of the diffraction angle. However, particularly good builder properties may even result if the silicate particles in electron diffraction experiments yield vague or even sharp diffraction maxima. The interpretation of this is that the products have microcrystalline regions with a size of from 10 to a few hundred nm, preference being given to values up to at most 50 nm and in particular up to at most 20 nm. Such so-called X-ray-amorphous silicates, which likewise have delayed dissolution relative to the conventional waterglasses, are described, for example, in German patent application DE-A-4 400 024. Particular preference is given to compressed/compacted amorphous silicates, compounded amorphous silicates and overdried X-ray-amorphous silicates.

The finely crystalline, synthetic and bonded-water-containing zeolite which can be used is preferably zeolite A and/or P. As zeolite P, particular preference is given to zeolite MAP (e.g. Doucil A24; commercial product from Crosfield). Also suitable, however, are zeolite X and mixtures A, X and/or P. A product which is commercially available and can preferably be used for the purposes of the present invention is also, for example, a cocrystal of zeolite X and zeolite A (about 80% by weight of zeolite X), which is sold by CONDEA

Augusta S.p.A. under the trade name VEGOBOND AX® and can be described by the formula



5

The zeolite can be used here either as builder in a granular compound, or else be used for a type of "powdering" of the entire mixture to be compressed, both methods usually being used to incorporate the zeolite into the premix. Suitable zeolites have an average particle size of less than 10 μm (volume distribution; measurement method: Coulter counter) and preferably comprise 18 to 22% by weight, in particular 20 to 22% by weight, of bonded water.

15

It is of course also possible to use the generally known phosphates as builder substances provided such a use is not to be avoided for ecological reasons. In particular, the sodium salts of the orthophosphates, of the pyrophosphates and in particular of the tripolyphosphates are suitable.

Organic builder substances which can be used are, for example, the polycarboxylic acids which can be used in the form of their sodium salts, such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids, amino carboxylic acids, nitrilotriacetic acid (NTA), if such a use is not objectionable for ecological reasons, and mixtures of these. Preferred salts are the salts of the polycarboxylic acids such as citric acid, adipic acid, succinic acid, glutaric acid, tartaric acid, sugar acids and mixtures thereof.

Further constituents which may be present are alkali carriers. Suitable alkali carriers are alkali metal hydroxides, alkali metal carbonates, alkali metal hydrogencarbonates, alkali metal sesquicarbonates, alkali metal silicates, alkali metal metasilicates, and

mixtures of the abovementioned substances, preference being given for the purposes of this invention to the alkali metal carbonates, in particular sodium carbonate, sodium hydrogencarbonate or sodium
5 sesquicarbonate.

If the compositions according to the invention are compositions for machine dishwashing, preference is given to water-soluble builders since they generally
10 have a lesser tendency to form insoluble residues on dishes and hard surfaces. Customary builders, which may be present within the scope of the preparation according to the invention of machine dishwashing compositions between 10 and 90% by weight, based on the
15 premix to be compressed, are the low molecular weight polycarboxylic acids and their salts, the homopolymeric and copolymeric polycarboxylic acids and their salts, the carbonates, phosphates and silicates. For the preparation of shaped bodies for machine dishwashing,
20 preference is given to using trisodium citrate and/or pentasodium tripolyphosphate and/or sodium carbonate and/or sodium bicarbonate and/or gluconates and/or silicatic builders from the class of disilicates and/or metasilicates. Particular preference is given to a
25 builder system comprising a mixture of tripolyphosphate and sodium carbonate. Particular preference is likewise given to a builder system which comprises a mixture of tripolyphosphate and sodium carbonate and sodium disilicate.

30 Irrespective of the desired intended use, the compositions comprise builders usually in amounts of from 20 to 80% by weight, preferably from 25 to 75% by weight and in particular from 30 to 70% by weight, in
35 each case based on the premix.

Apart from the builder substances described above, the composition can also comprise washing-active substances, which are important ingredients for washing

compositions in particular. Usually, compositions for the washing of textiles can comprise very diverse surfactants from the groups of anionic, nonionic, cationic and amphoteric surfactants, whereas
5 compositions for machine dishwashing preferably only comprise weakly-foaming nonionic surfactants, and water softening tablets and bleaching tablets are free from surfactants.

- 10 The anionic surfactants used are, for example, those of the sulphonate and sulphate type. Preferred surfactants of the sulphonate type are C₉₋₁₃-alkylbenzene-sulphonates, olefinsulphonates, i.e. mixtures of alkene- and hydroxyalkanesulphonates, and also
15 disulphonates, as are obtained, for example, from C₁₂₋₁₈-monoolefins having a terminal or internal double bond by sulphonation with gaseous sulphur trioxide and subsequent alkaline or acidic hydrolysis of the sulphonation products. Also suitable are
20 alkanesulphonates obtained from C₁₂₋₁₈-alkanes, for example by sulphochlorination or sulfoxidation with subsequent hydrolysis or neutralization. Likewise suitable are also the esters of α -sulpho fatty acids (ester sulphonates), e.g. the α -sulphonated methyl
25 esters of hydrogenated coconut, palm kernel or tallow fatty acids.

- Further suitable anionic surfactants are sulphated fatty acid glycerol esters. Fatty acid glycerol esters
30 are understood as meaning the monoesters, diesters and triesters, and mixtures thereof, as are obtained in the preparation by esterification of a monoglycerol with from 1 to 3 mol of fatty acid or in the transesterification of triglycerides with from 0.3 to
35 2 mol of glycerol. Preferred sulphated fatty acid glycerol esters are the sulphation products of saturated fatty acids having 6 to 22 carbon atoms, examples being those of caproic acid, caprylic acid,

capric acid, myristic acid, lauric acid, palmitic acid, stearic acid or behenic acid.

- Preferred alk(en)yl sulphates are the alkali metal salts and, in particular, the sodium salts of sulphuric half-esters of C₁₂₋₁₈-fatty alcohols, examples being those of coconut fatty alcohol, tallow fatty alcohol, lauryl, myristyl, cetyl or stearyl alcohol or of C_{10-C20} oxo alcohols and those half-esters of secondary alcohols of these chain lengths. Preference is also given to alk(en)yl sulphates of said chain length which contain a synthetic straight-chain alkyl radical prepared on a petrochemical basis, and which have degradation behaviour similar to that of the adequate compounds based on fatty chemical raw materials. From a laundry detergents viewpoint, the C_{12-C16}-alkyl sulphates and C_{12-C15}-alkyl sulphates and also C_{14-C15}-alkyl sulphates are preferred. In addition, 2,3-alkyl sulphates, which may be prepared, for example, in accordance with US patent specifications 3,234,258 or 5,075,041 and obtained as commercial products from the Shell Oil Company under the name DAN®, are suitable anionic surfactants.
- Also suitable are the sulphuric monoesters of the straight-chain or branched C₇₋₂₁-alcohols ethoxylated with from 1 to 6 mol of ethylene oxide, such as 2-methyl-branched C₉₋₁₁-alcohols containing, on average, 3.5 mol of ethylene oxide (EO) or C₁₂₋₁₈-fatty alcohols containing from 1 to 4 EO. Because of their marked foaming behaviour, they are used in cleaning compositions only in relatively small amounts, for example in amounts of from 1 to 5% by weight.
- Further suitable anionic surfactants are also the salts of alkylsulphosuccinic acid, which are also referred to as sulphosuccinates or as sulphosuccinic esters and which represent the monoesters and/or diesters of sulphosuccinic acid with alcohols, preferably fatty

alcohols and in particular ethoxylated fatty alcohols. Preferred sulphosuccinates comprise C₈₋₁₈-fatty alcohol radicals or mixtures thereof. Particularly preferred sulphosuccinates contain a fatty alcohol radical
5 derived from ethoxylated fatty alcohols which themselves represent nonionic surfactants (for description, see below). Particular preference is given in turn to sulphosuccinates whose fatty alcohol radicals are derived from ethoxylated fatty alcohols
10 having a narrowed homologue distribution. Similarly, it is also possible to use alk(en)ylsuccinic acid containing preferably 8 to 18 carbon atoms in the alk(en)yl chain or salts thereof.

15 Further suitable anionic surfactant are, in particular, soaps. Suitable soaps are saturated fatty acid soaps, such as the salts of lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, hydrogenated erucic acid and behenic acid, and, in particular, mixtures of soaps
20 derived from natural fatty acids, e.g. coconut, palm kernel or tallow fatty acids.

The anionic surfactants, including the soaps, may be present in the form of their sodium, potassium, or
25 ammonium salts and also as soluble salts of organic bases, such as monoethanolamine, diethanolamine or triethanolamine. Preferably, the anionic surfactants are in the form of their sodium or potassium salts, in particular in the form of the sodium salts.

30 For the purposes of the present invention, preference is given to washing compositions which comprise 5 to 50% by weight, preferably 7.5 to 40% by weight and in particular 10 to 20% by weight, of anionic
35 surfactant(s), in each case based on the weight of the shaped body.

When choosing the anionic surfactants which are used in the washing and cleaning compositions according to the

invention, the freedom of formulation is not subject to any framework conditions which have to be observed. However, preferred washing compositions have a content of soap which exceeds 0.2% by weight, based on the
5 total weight. Anionic surfactants to be used with preference in this connection are the alkylbenzenesulphonates and fatty alcohol sulphates, preferred washing compositions comprising 2 to 20% by weight, preferably 2.5 to 15% by weight and in
10 particular 5 to 10% by weight, of fatty alcohol sulphate(s).

The nonionic surfactants used are preferably alkoxyated, advantageously ethoxylated, in particular
15 primary alcohols having preferably 8 to 18 carbon atoms and, on average, from 1 to 12 mol of ethylene oxide (EO) per mole of alcohol in which the alcohol radical may be linear or preferably methyl-branched in the 2-position and/or may contain linear and methyl-
20 branched radicals in a mixture, as are commonly present in oxo alcohol radicals. In particular, however, preference is given to alcohol ethoxylates having linear radicals from alcohols of natural origin having 12 to 18 carbon atoms, e.g. from coconut alcohol, palm
25 alcohol, tallow fatty alcohol or oleyl alcohol, and on average 2 to 8 EO per mole of alcohol. Preferred ethoxylated alcohols include, for example, C₁₂₋₁₄-alcohols having 3 EO or 4 EO, C₉₋₁₁-alcohol having 7 EO, C₁₃₋₁₅-alcohols having 3 EO, 5 EO, 7 EO or 8 EO, C₁₂₋₁₈-
30 alcohols having 3 EO, 5 EO or 7 EO and mixtures thereof, such as mixtures of C₁₂₋₁₄-alcohol having 3 EO and C₁₂₋₁₈-alcohol having 5 EO. The specified degrees of ethoxylation represent statistical mean values which may be an integer or a fraction for a specific product.
35 Preferred alcohol ethoxylates have a narrowed homologue distribution (narrow range ethoxylates, NRE). In addition to these nonionic surfactants, it is also possible to use fatty alcohols having more than 12 EO.

Examples thereof are tallow fatty alcohol having 14 EO, 25 EO, 30 EO or 40 EO.

5 A further class of nonionic surfactants whose use is preferred either as the sole nonionic surfactant or in combination with other nonionic surfactants are alkoxyated, preferably ethoxylated or ethoxylated and propoxylated, fatty acid alkyl esters, preferably having 1 to 4 carbon atoms in the alkyl chain, in
10 particular fatty acid methyl esters, as are described, for example, in Japanese patent application JP 58/217598, or which are preferably prepared by the process described in international patent application WO-A-90/13533.

15 A further class of nonionic surfactants which can advantageously be used are the alkyl polyglycosides (APG). Alkyl polyglycosides which can be used satisfy the general formula $RO(G)_z$, in which R is a linear or
20 branched, in particular methyl-branched in the 2-position, saturated or unsaturated aliphatic radical having 8 to 22, preferably 12 to 18, carbon atoms, and G is the symbol which represents a glucose unit having 5 or 6 carbon atoms, preferably glucose. The degree of
25 glycosylation z here is between 1.0 and 4.0, preferably between 1.0 and 2.0 and in particular between 1.1 and 1.4.

Preference is given to using linear alkyl
30 polyglucosides, i.e. alkyl polyglycosides, in which the polyglycosyl radical is a glucose radical and the alkyl radical is an n-alkyl radical.

The washing and cleaning compositions according to the
35 invention can preferably comprise alkyl polyglycosides, in which case contents of APG in the shaped bodies are preferably greater than 0.2% by weight, based on the total shaped body. Particularly preferred washing and cleaning composition shaped bodies comprise APG in

amounts of from 0.2 to 10% by weight, preferably 0.2 to 5% by weight and in particular from 0.5 to 3% by weight.

- 5 Nonionic surfactants of the amine oxide type, for example N-cocoalkyl-N,N-dimethylamine oxide and N-tallow-alkyl-N,N-dihydroxyethylamine oxide, and of the fatty acid alkanolamide type may also be suitable. The amount of these nonionic surfactants is preferably
10 not more than that of the ethoxylated fatty alcohols, in particular not more than half thereof.

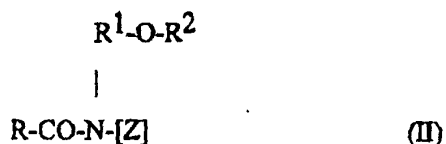
Further suitable surfactants are polyhydroxy fatty acid amides of the formula (I),

15



- in which RCO is an aliphatic acyl radical having 6 to 22 carbon atoms, R^1 is hydrogen, an alkyl or
20 hydroxyalkyl radical having 1 to 4 carbon atoms and [Z] is a linear or branched polyhydroxyalkyl radical having 3 to 10 carbon atoms and 3 to 10 hydroxyl groups. The polyhydroxy fatty acid amides are known substances which can usually be obtained by reductive amination of
25 a reducing sugar with ammonia, an alkylamine or an alkanolamine and subsequent acylation with a fatty acid, a fatty acid alkyl ester or a fatty acid chloride.

- 30 The group of polyhydroxy fatty acid amides also includes compounds of the formula (II),



in which R is a linear or branched alkyl or alkenyl radical having 7 to 12 carbon atoms, R¹ is a linear, branched or cyclic alkyl radical or an aryl radical having 2 to 8 carbon atoms and R² is a linear, branched or cyclic alkyl radical or an aryl radical or an oxyalkyl radical having 1 to 8 carbon atoms, where C₁₋₄-alkyl or phenyl radicals are preferred, and [Z] is a linear polyhydroxyalkyl radical whose alkyl chain is substituted by at least two hydroxyl groups, or alkoxyated, preferably ethoxyated or propoxyated, derivatives of this radical.

[Z] is preferably obtained by reductive amination of a reduced sugar, for example glucose, fructose, maltose, lactose, galactose, mannose or xylose. The N-alkoxy or N-aryloxy-substituted compounds may then be converted into the desired polyhydroxy fatty acid amides, for example by reacting them with fatty acid methyl esters in the presence of an alkoxide as catalyst in accordance with the teaching of international application WO-A 95/07331.

For compositions for machine dishwashing, suitable surfactants are in principle likewise all surfactants. For this intended use, however, preference is given to the above-described nonionic surfactants and here primarily the low-foaming nonionic surfactants. Particular preference is given to the alkoxyated alcohols, particularly the ethoxyated and/or propoxyated alcohols. In this connection, the person skilled in the art generally understands alkoxyated alcohols as meaning the reaction products of alkylene oxide, preferably ethylene oxide, with alcohols, preferably for the purposes of the present invention the longer-chain alcohols (C₁₀-C₁₈, preferably between C₁₂ and C₁₆, such as, for example, C₁₁-, C₁₂-, C₁₃-, C₁₄-, C₁₅-, C₁₆-, C₁₇- and C₁₈-alcohols). As a rule, n moles of ethylene oxide and 1 mole of alcohol produce, depending on the reaction conditions, a complex mixture of

addition products of different degrees of ethoxylation. A further embodiment consists in the use of mixtures of the alkylene oxides, preferably of mixtures of ethylene oxide and propylene oxide. If desired, it is also possible, by final etherification with short-chain alkyl groups, such as, preferably, the butyl group, to arrive at the "capped" alcohol ethoxylate class of substance, which can likewise be used for the purposes of the invention. For the purposes of the present invention, very particular preference is given here to highly ethoxylated fatty alcohols or mixtures thereof with terminally capped fatty alcohol ethoxylates.

In this connection, preference is given to compositions for machine dishwashing which comprises surfactant(s), preferably nonionic surfactant(s), in amounts of from 0.5 to 10% by weight, preferably from 0.75 to 7.5% by weight and in particular from 1.0 to 5% by weight.

As well as the above-described ingredients from the group of builders and surfactants, the composition can comprise further customary ingredients of washing and cleaning compositions, in particular from the group of disintegration auxiliaries, bleaches, bleach activators, enzymes, fragrances, perfume carriers, fluorescent compositions, dyes, foam inhibitors, silicone oils, antiredeposition compositions, optical brighteners, greying inhibitors, colour transfer inhibitors, corrosion inhibitors etc.

In order to ease disintegration of highly compressed shaped bodies, it is possible to incorporate disintegration auxiliaries, so-called tablet disintegrants, into these in order to shorten the disintegration times. Tablet disintegrants or disintegration accelerators are understood as meaning, according to Römpp (9th Edition, Vol. 6., p. 4440) and Voigt "Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie" (6th Edition, 1987, pp. 182-184), auxiliaries which ensure

the rapid disintegration of tablets in water or gastric fluid and the release of pharmaceuticals in resorbable form.

5 These substances, which are also referred to as disintegrants because of their action, increase their volume as water enters, firstly increasing the intrinsic volume (swelling), and secondly a pressure may also be generated due to the liberation of gases,
10 which causes the tablet to disintegrate into smaller particles. Disintegration auxiliaries which have been known some time are, for example, carbonate/citric acid systems, it also being possible to use other organic acids. Swelling disintegration auxiliaries are, for
15 example, synthetic polymers, such as polyvinylpyrrolidone (PVP) or natural polymers or modified natural substances, such as cellulose and starch and its derivatives, alginates or casein derivatives.

20 Preferred washing and cleaning composition shaped bodies comprise 0.5 to 10% by weight, preferably 3 to 7% by weight and in particular 4 to 6% by weight of one or more disintegration auxiliaries, in each case based
25 on the shaped-body weight.

The preferred disintegrants used for the purposes of the present invention are disintegrants based on cellulose, such that preferred washing and cleaning
30 composition shaped bodies comprise such a cellulose-based disintegrant in amounts of from 0.5 to 10% by weight, preferably 3 to 7% by weight and in particular 4 to 6% by weight. Pure cellulose has the formal overall composition $(C_6H_{10}O_5)_n$ and, considered formally,
35 represents a β -1,4-polyacetal of cellobiose, which in turn is constructed from two molecules of glucose. Suitable celluloses consist here of about 500 to 5 000 glucose units and consequently have average molar masses of from 50 000 to 500 000. Cellulose-based

disintegrants which can be used for the purposes of the present invention are also cellulose derivatives which are obtained from cellulose by polymer-analogous reactions. Such chemically modified celluloses include, for example, products from esterifications or etherifications in which hydroxyl hydrogen atoms have been substituted. However, celluloses in which the hydroxyl groups have been replaced by functional groups which are not bonded via an oxygen atom can also be used as cellulose derivatives. The group of cellulose derivatives includes, for example, alkali metal celluloses, carboxymethylcellulose (CMC), cellulose esters and cellulose ethers, and amino celluloses. Said cellulose derivatives are preferably not used on their own as cellulose-based disintegrants, but in a mixture with cellulose. The content of cellulose derivatives in these mixtures is preferably below 50% by weight, particularly preferably below 20% by weight, based on the cellulose-based disintegrant. As cellulose-based disintegrant, particular preference is given to using pure cellulose which is free from cellulose derivatives.

The cellulose used as disintegration auxiliary is preferably not used in finely divided form, but is converted into a coarser form prior to mixing to give the premixes to be compressed, for example granulated or compacted. Washing and cleaning composition shaped bodies which comprise disintegrants in granular or optionally cogenerated form are described in German patent applications DE 197 09 991 (Stefan Herzog) and DE 197 10 254 (Henkel) and also international patent application WO 98/40463 (Henkel). These specifications also give further details regarding the preparation of granulated, compacted or cogenerated cellulose disintegrants. The particle sizes of such disintegrants are in most cases above 200 μm , preferably at least 90% by weight of between 300 and 1 600 μm and in particular at least 90% by weight of between 400 and 1 200 μm . The

relatively coarse cellulose-based disintegration auxiliaries mentioned above and described in more detail in the cited specifications are preferred for use as disintegration auxiliaries for the purposes of the present invention and are available commercially, for example under the name Arbocel® TF-30-HG from Rettenmaier.

As a further cellulose-based disintegrant or as a constituent of this component, it is possible to use microcrystalline celluloses. This microcrystalline cellulose is obtained by partial hydrolysis of celluloses under conditions which attack only the amorphous regions (about 30% of the total cellulose mass) of the celluloses and break them up completely, but leave the crystalline regions (approximately 70%) intact. Subsequent deaggregation of the microfine celluloses resulting from the hydrolysis yields the microcrystalline celluloses, which have primary particle sizes of about 5 μm and can be compacted, for example, to give granules with an average particle size of 200 μm .

Among the compounds serving as bleaches which yield H_2O_2 in water, sodium perborate tetrahydrate and sodium perborate monohydrate are of particular importance. Further bleaches which can be used are, for example, sodium percarbonate, peroxyphosphates, citrate perhydrates, and H_2O_2 -yielding peracidic salts or peracids, such as perbenzoates, peroxophthalates, diperazelaic acid, phthaloimino peracid or diperdodecanedioic acid. Also in the case of the use of the bleaches, it is possible to dispense with the use of surfactants and/or builders, thereby making it possible to produce pure bleach tablets. If such bleach tablet are to be used for the washing of textiles, preference is given to the use of sodium percarbonate, irrespective of which other ingredients are present in the shaped bodies. If cleaning composition or bleach

tablets are being produced for machine dishwashing, then the bleaches used may also be from the group of organic bleaches. Typical organic bleaches are the diacyl peroxides, such as, for example, dibenzoyl peroxide. Further typical organic bleaches are the peroxy acids, particular examples being the alkylperoxy acids and the arylperoxy acids. Preferred representatives are (a) peroxybenzoic acid and its ring-substituted derivatives, such as alkylperoxybenzoic acids, but also peroxy- α -naphthoic acid and magnesium monoperphthalate, (b) the aliphatic or substituted aliphatic peroxy acids, such as peroxy lauric acid, peroxy stearic acid, ϵ -phthalimido-peroxycaproic acid [phthaloyliminoperoxyhexanoic acid (PAP)], o-carboxybenzamidoperoxycaproic acid, N-nonylamidoperadipic acid and N-nonylamidopersuccinate, and (c) aliphatic and araliphatic peroxydicarboxylic acids, such as 1,12-diperoxydicarboxylic acid, 1,9-diperoxyazelaic acid, diperoxysebacic acid, diperoxybrassylic acid, the diperoxyphthalic acids, 2-decyldiperoxybutane-1,4-dioic acid, N,N-terephthaloyl-di(6-aminopercaproic acid) may be used.

Substances which release chlorine or bromine may also be used as bleaches in compositions for machine dishwashing. Among suitable chlorine- or bromine-releasing materials, examples include heterocyclic N-bromoamides and N-chloroamides, for example trichloroisocyanuric acid, tribromoisocyanuric acid, dibromoisocyanuric acid and/or dichloroisocyanuric acid (DICA) and/or salts thereof with cations such as potassium and sodium. Hydantoin compounds, such as 1,3-dichloro-5,5-dimethylhydantoin, are likewise suitable.

35

In order to achieve an improved bleaching effect when washing or cleaning at temperatures of 60°C and below, it is possible to incorporate bleach activators into the premix to be compressed. Bleach activators which

may be used are compounds which, under perhydrolysis conditions, produce aliphatic peroxocarboxylic acids having preferably 1 to 10 carbon atoms, in particular 2 to 4 carbon atoms, and/or optionally substituted perbenzoic acid. Substances which carry the O- and/or N-acyl groups of said number of carbon atoms and/or optionally substituted benzoyl groups are suitable. Preference is given to polyacylated alkylenediamines, in particular tetraacetythylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, in particular 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated glycolurils, in particular tetraacetyl-glycoluril (TAGU), N-acylimides, in particular N-nonanoylsuccinimide (NOSI), acylated phenolsulphonates, in particular n-nonanoyl- or isononanoyloxybenzenesulphonate (n- or iso-NOBS), carboxylic anhydrides, in particular phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols, in particular triacetin, ethylene glycol diacetate and 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

In addition to the conventional bleach activators, or instead of them, it is also possible to incorporate so-called bleaching catalysts into the shaped bodies. These substances are bleach-boosting transition metal salts or transition metal complexes such as, for example, Mn-, Fe-, Co-, Ru- or Mo-salen complexes or -carbonyl complexes. It is also possible to use Mn, Fe, Co, Ru, Mo, Ti, V and Cu complexes with N-containing tripod ligands, and also Co-, Fe-, Cu- and Ru-amine complexes.

Suitable enzymes are those from the class of proteases, lipases, amylases, cellulases or mixtures thereof. Particularly suitable enzymatic active ingredients are those obtained from bacterial strains or fungi, such as *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* and *Streptomyces griseus*. Preference is given to the use of proteases of the subtilisin type and, in particular,

proteases which are obtained from *Bacillus lentus*. In this connection, enzyme mixtures, for example those of protease and amylase or protease and lipase or protease and cellulase or of cellulase and lipase or of protease, amylase and lipase or protease, lipase and cellulase, but in particular cellulase-containing mixtures, are of particular interest. Peroxidases or oxidases have also proven suitable in some cases. The enzymes can be adsorbed to carrier substances and/or embedded in coating substances in order to protect them against premature decomposition. The proportion of the enzymes, enzyme mixtures or enzyme granules in the compositions according to the invention can, for example, be about 0.1 to 5% by weight, preferably 0.1 to about 2% by weight.

In addition, the composition can also comprise components which have a positive influence on the ease with which oil and grease are washed out of the textiles (so-called soil repellants). This effect becomes particularly marked when a textile is soiled which has already been washed beforehand a number of times with a washing composition according to the invention which comprises this oil- and fat-dissolving component. Preferred oil- and fat-dissolving components include, for example, nonionic cellulose ethers, such as methylcellulose and methylhydroxypropylcellulose with a methoxy group content of from 15 to 30% by weight and a hydroxypropyl group of from 1 to 15% by weight, in each case based on the nonionic cellulose ether, and also the prior art polymers of phthalic acid and/or of terephthalic acid or of derivatives thereof, in particular polymers of ethylene terephthalates and/or polyethylene glycol terephthalates or anionically and/or nonionically modified derivatives thereof. Of these, particular preference is given to the sulphonated derivatives of phthalic acid and of terephthalic acid polymers.

The composition may, if it is a textile detergent, comprise, as optical brightener, derivatives of diaminostilbenedisulphonic acid or alkali metal salts thereof. Suitable compounds are, for example, salts of
5 4,4'-bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)-stilbene-2,2'-disulphonic acid or compounds which have a similar type of structure and, instead of the morpholino group, carry a diethanolamino group, a methylamino group, an anilino group or a 2-methoxy-
10 ethylamino group. In addition, brighteners of the substituted diphenylstyryl type may be present, e.g. the alkali metal salts of 4,4'-bis(2-sulphostyryl)diphenyl, 4,4'-bis(4-chloro-3-sulphostyryl)-diphenyl, or 4-(4-chlorostyryl)-4'-(2-sulphostyryl)-
15 diphenyl. Mixtures of the abovementioned brighteners may also be used.

Dyes and fragrances can be added to the composition in order to improve the aesthetic impression of the
20 resulting products and to provide the consumer with a visually and sensorily "typical and unmistakable" product as well as the softening power. Perfume oils and fragrances which may be used are individual odorant compounds, e.g. the synthetic products of the ester,
25 ether, aldehyde, ketone, alcohol and hydrocarbon type. Odorant compounds of the ester type are, for example, benzyl acetate, phenoxyethyl isobutyrate, p-tert-butylcyclohexyl acetate, linalyl acetate, dimethylbenzylcarbinyl acetate, phenylethyl acetate,
30 linalyl benzoate, benzyl formate, ethyl methylphenylglycinate, allyl cyclohexylpropionate, styrylpropionate and benzyl salicylate. The ethers include, for example, benzyl ethyl ether, the aldehydes include, for example, the linear alkanals having 8-18 carbon
35 atoms, citral, citronellal, citronellyloxyacetaldehyde, cyclamen aldehyde, hydroxycitronellal, lilial and bourgeonal, the ketones include, for example, the ionones, α -isomethylionone and methyl cedryl ketone, the alcohols include anethol, citronellol, eugenol,

geraniol, linalool, phenylethyl alcohol and terpineol, and the hydrocarbons include primarily the terpenes, such as limonene and pinene. However, preference is given to using mixtures of different odorants which
5 together produce a pleasing scent note. Such perfume oils can also comprise natural odorant mixtures, as are accessible from plant sources, e.g. pine oil, citrus oil, jasmine oil, patchouli oil, rose oil or ylang-ylang oil. Likewise suitable are clary sage oil,
10 camomile oil, oil of cloves, balm oil, mint oil, cinnamon leaf oil, lime blossom oil, juniper berry oil, vetiver oil, olibanum oil, galbanum oil and labdanum oil, and orange blossom oil, neroli oil, orange peel oil and sandalwood oil.

15 The fragrances can be incorporated directly into the composition or a suitable premix, although it may also be advantageous to apply the fragrances to carriers which strengthen adhesion of the perfume to the laundry
20 and, by means of slower fragrance release, ensure a long-lasting scent of the textiles. Materials which have become established as such carriers are, for example, cyclodextrins, it being possible in addition for the cyclodextrin-perfume complexes to be
25 additionally coated with further auxiliaries.

In order to improve the aesthetic impression of the composition, it (or parts thereof) may be coloured with suitable dyes. Preferred dyes, whose selection presents
30 no difficulty whatsoever to the person skilled in the art, have high storage stability and insensitivity towards the other ingredients of the compositions and towards light and have no pronounced substantivity towards textile fibres or parts of dishes, so as not to
35 stain them.

If the compositions are for machine dishwashing, then these may comprise corrosion inhibitors to protect the ware or the machine, particular importance in the field

of machine dishwashing being attached to silver protectant. The known substances of the prior art can be used. In general, silver protectants chosen from the group of triazoles, of benzotriazoles, of bisbenzotriazoles, of aminotriazoles, of alkylaminotriazoles and of the transition metal salts or complexes can primarily be used. Particular preference is given to using benzotriazole and/or alkylaminotriazole. In cleaning formulations, moreover, compositions which contain active chlorine are often found; these are able to significantly reduce corrosion of the silver surface. In chlorine-free cleaning compositions, use is made in particular of oxygen [sic] and nitrogen-containing organic redox-active compounds, such as dihydric and trihydric phenols, e.g. hydroquinone, pyrocatechol, hydroxyhydroquinone, gallic acid, phloroglucinol, pyrogallol and derivatives of these classes of compound. Salt-type and complex-type inorganic compounds, such as salts of the metals Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co and Ce, are also often used. Preference is given here to the transition metal salts which are chosen from the group of manganese and/or cobalt salts and/or complexes, particularly preferably cobalt(amine) complexes, cobalt(acetato) complexes, cobalt(carbonyl) complexes, the chlorides of cobalt or manganese and manganese sulphate. It is likewise possible to use zinc compounds to prevent corrosion on the ware.

In a preferred embodiment, the composition is in the form of a multilayer shaped body, in particular in the form of a two-layer shaped body in which preferably a plurality, in particular two, different phases are present. Due to the increase in technical complexity, two-layer shaped bodies are particularly preferred in practice. Advantages can be achieved by dividing certain ingredients into the individual layers.

Thus, for example, preference is given to compositions with two different phases, one of which comprises one or more bleaches and the other of which comprises one or more enzymes. Not only this separation of bleach and enzymes can bring advantages, but the separation of bleaches and optional bleach activators may also be advantageous, meaning that preference is also given to compositions according to the invention in which two different phases are present, one of which comprises one or more bleaches and the other of which comprises one or more bleach activators.

The component which is active during a further washing or cleaning cycle is preferably a shaped body of a washing or cleaning auxiliary which comprises a coating substance.

The coating substances are subject to various requirements which relate firstly to the melting and solidification behaviour, but secondly also to the material properties of the coating in the solidified range at ambient temperature. Since the coating should protect the active substances enclosed therein against environmental influences over a long period during transportation or storage, it must have high stability towards impactive stresses which arise, for example, during packaging or transportation. The coating should thus have either at least partial elastic or at least plastic properties in order to react to impactive stress which arises by elastic or plastic deformation and not to break up. The coating should have a melting range (solidification range) in a temperature range in which the active substances to be coated are not subjected to excessively high thermal stress. On the other hand, however, the melting range must be sufficiently high in order to still offer effective protection for the enclosed active substances at at least slightly increased temperature. According to the

invention, the coating substances have a melting point greater than 30°C.

5 It has proven advantageous if the coating substance does not have a sharply defined melting point, as customarily arises for pure, crystalline substances, but has a melting range covering several degrees Celsius under certain circumstances.

10 The coating substance preferably has a melting range which is between about 45°C and about 75°C. This means in the present case that the melting range arises within the specified temperature interval and does not refer to the breadth of the melting range. Preferably,
15 the breadth of the melting range is at least 1°C, preferably about 2 to about 3°C.

The abovementioned properties are generally satisfied by so-called waxes. "Waxes" is understood as meaning a
20 series of natural or artificially obtained substances which generally melt above 40°C without decomposition and are of relatively low viscosity and are non-stringing just a little above the melting point. They have a highly temperature-dependent consistency and
25 solubility.

Depending on their origin, the waxes are divided into three groups, natural waxes, chemically modified waxes and synthetic waxes.

30 Natural waxes include, for example, plant waxes, such as candelilla wax, carnauba wax, japan wax, esparto grass wax, cork wax, guaruma wax, rice germ oil wax, sugarcane wax, ouricury wax, or montan wax, animal
35 waxes, such as beeswax, shellac wax, spermaceti, lanolin (wool wax), or uropygial grease, mineral waxes, such as cerasin or ozokerite (earth wax), or petrochemical waxes, such as petrolatum, paraffin waxes or microcrystalline waxes.

The chemically modified waxes include, for example, hard waxes, such as montan ester waxes, sassol waxes or hydrogenated jojoba waxes.

5 Synthetic waxes are generally understood as meaning polyalkylene waxes or polyalkylene glycol waxes. Coating materials which can be used are also compounds from other classes of substance which satisfy said
10 requirements with regard to the softening point. Synthetic compounds which have proven suitable are, for example, higher esters of phthalic acid, in particular dicyclohexyl phthalate, which is commercially available under the name Unimol® 66 (Bayer AG). Also suitable are
15 synthetically prepared waxes composed of lower carboxylic acids and fatty alcohols, for example dimyristyl tartrate, which is available under the name Cosmacol® ETLF (Condea). Conversely, synthetic or semisynthetic esters of lower alcohols with fatty acids
20 from natural sources may also be used. This class of substance includes, for example, Tegin® 90 (Goldschmidt), a glycerol monostearate palmitate. Shellac, for example Shellac-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) can also be used according to the
25 invention as coating material.

For the purposes of the present invention, waxes also include the so-called wax alcohols. Wax alcohols are relatively high molecular weight, water-insoluble fatty
30 alcohols having on average about 22 to 40 carbon atoms. The wax alcohols occur, for example, in the form of wax esters of relatively high molecular weight fatty acids (wax acids) as the major constituent of many natural waxes. Examples of wax alcohols are lignoceryl alcohol
35 (1-tetracosanol), cetyl alcohol, myristyl alcohol or melissyl alcohol. The coating of the solids particles coated according to the invention can optionally also comprise wool wax alcohol, which is understood as meaning triterpenoid and steroid alcohols, for example

lanolin, which is available, for example, under the trade name Argowax® (Pamentier & Co). As a constituent of the coating, it is possible to use, likewise at least proportionately, for the purposes of the present invention, fatty acid glycerol esters or fatty acid alkanolamides, but also, if desired, water-insoluble or only sparingly water-soluble polyalkylene glycol compounds.

10 Preferably, the coating substance comprises a predominant amount of paraffin wax. This means that at least 50% by weight of the coating, preferably more, consists of paraffin wax. Particularly suitable paraffin wax contents in the coating are about 60% by weight, about 70% by weight or about 80% by weight, particular preference being given to even higher proportions of, for example, more than 90% by weight. In a preferred embodiment of the invention, the coating consists exclusively of paraffin wax.

20 Compared with the other natural waxes mentioned, for the purposes of the present invention, paraffin waxes have the advantage that in an alkaline cleaning composition environment no hydrolysis of the waxes takes place (as is to be expected, for example, in the case of the wax esters), since paraffin wax does not contain any hydrolysable groups.

30 Paraffin waxes consist primarily of alkanes, and small amounts of isoalkanes and cycloalkanes. The paraffin to be used according to the invention preferably has essentially no constituents with a melting point of more than 70°C, particularly preferably of more than 60°C. Below this melting temperature in the cleaning composition liquor, fractions of high-melting alkanes in the paraffin may leave behind undesired wax residues on the surfaces to be cleaned or the ware to be cleaned. Such wax residues generally lead to an unattractive appearance of the cleaned surface and

should therefore be avoided. The coating substance preferably comprises at least one paraffin wax with a melting point of from about 50°C to about 55°C.

5 Preferably, the content of alkanes, isoalkanes and cycloalkanes which are solid at ambient temperature (generally about 10 to about 30°C) in the paraffin wax used is as high as possible. The larger the amount of solid wax constituents in a wax at room temperature,
10 the more useful the wax for the purposes of the present invention. As the proportion of solid wax constituents increases, so too does the resistance of the coating towards impacts or friction on other surfaces, resulting in relatively long-lasting protection of the
15 coated active substances. High proportions of oils or liquid wax constituents can lead to a weakening of the coating, as a result of which pores are opened and the coated active substances are exposed to the environmental influences mentioned at the beginning.

20 As well as comprising paraffin as the main constituent, the coating can also comprise one or more of the abovementioned waxes or wax-like substances. In principle, the mixture forming the coating should be
25 designed such that the coating is at least largely water-insoluble. The solubility in water should not exceed about 10 mg/l at a temperature of about 30°C and should preferably be below 5 mg/l.

30 In each case, however, the coating should have the lowest possible solubility in water, even in water at elevated temperature, in order, as far as possible, to avoid temperature-dependent release of the coated active substances.

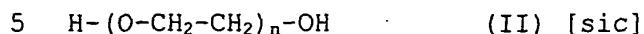
35 The principle described above is used for the delayed release of ingredients (the active substances in the melt suspension or melt emulsion) at a certain time in the cleaning cycle and can be used particularly

advantageously in machine dishwashing detergents if washing is carried out in a main wash cycle at a relatively low temperature (for example 55°C), so that the active substance is only released from the melt-embedding at higher temperatures (about 70°C). Such a use of solidified melt suspensions is already described in the earlier German patent applications 199 14 364.1 and 199 14 363.3.

10 Said principle can also be reversed, as is likewise described therein, in as much as the active substance or active substances are released from the coating not in a delayed manner, but in an accelerated manner. This can be achieved in the process according to the
15 invention in a simple manner by not using dissolution retarders as coating substances, but dissolution accelerators, meaning that the melt suspension or melt emulsion solidified in the shaped body does not dissolve more slowly than the compressed shaped body,
20 but more quickly. In contrast to the sparingly water-soluble dissolution retarders described above, preferred dissolution accelerators are readily soluble in water. The solubility in water of the dissolution accelerators can be further increased significantly by
25 certain additives, for example by incorporating readily soluble salts or effervescent systems. Such dissolution-accelerated coating substances (with or without additive of further solubility promoters) lead to rapid release of the enclosed active substances at
30 the start of the cleaning cycle.

Suitable dissolution accelerators, i.e. coating substances for the accelerated release of the active substances from the core poured into the shaped body,
35 are, in particular, the above-mentioned synthetic waxes from the group of polyethylene glycols and polypropylene glycols.

Polyethylene glycols (abbreviation PEG) which can be used according to the invention are polymers of ethylene glycol which satisfy the general formula III

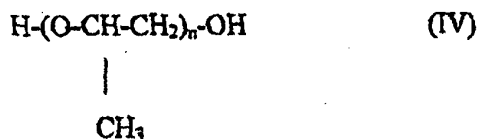


where n can assume values between 1 (ethylene glycol) and above 100 000 [sic]. A decisive factor in evaluating whether a polyethylene glycol can be used
10 according to the invention is the state of matter of the PEG, i.e. the melting point of the PEG must be above 30°C, so that the monomer (ethylene glycol) and the lower oligomers cannot be used where n = 2 to about 16, since they have a melting point below 30°C. The
15 polyethylene glycols with higher molar masses are polymolecular, i.e. the consist of collections of macromolecules with different molar masses. Various nomenclatures exist for polyethylene glycols, which may lead to confusion. It is customary in the art to give
20 the average relative molecular weight after the designation "PEG", meaning that "PEG 200" characterizes a polyethylene glycol with a relative molar mass of from about 190 to about 210. According to this nomenclature, for the purposes of the present
25 invention, the polyethylene glycols PEG 1550, PEG 3000, PEG 4000 and PEG 6000, which are customary in the art, can preferably be used.

For cosmetic ingredients, another nomenclature is used
30 in which the abbreviation PEG is provided with a hyphen which is directly followed by a number which corresponds to the number n in the abovementioned formula III. In accordance with this nomenclature (so-called INCI nomenclature, CTFA International Cosmetic
35 Ingredient Dictionary and Handbook, 5th edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997), PEG-32, PEG-40, PEG-55, PEG-60, PEG-75, PEG-100, PEG-150 and PEG-180, for example, can preferably used according to the invention.

Polyethylene glycols are commercially available, for example, under the trade names Carbowax® PEG 540 (Union Carbide), Emkapol® 6000 (ICI Americas), Lipoxol® 3000 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-3350 (Dow Chemical), Lutrol® E4000 (BASF) and the corresponding trade names with higher numbers.

Polypropylene glycols (abbreviation PPG) which can be used according to the invention are polymers of propylene glycol which satisfy the general formula IV



where n can assume values between 1 (propylene glycol) and about 1 000. Similarly to that for the above-described PEG, when evaluating whether a polypropylene glycol can be used according to the invention, the state of matter of the PPG is considered, i.e. the melting point of the PPG must be above 30°C, so that the monomer (propylene glycol) and the lower oligomers where n = 2 to about 15 cannot be used since they have a melting point below 30°C.

As well as the PEG and PPG which can preferably be used as dissolution-accelerated coating substances, it is of course also possible to use other substances as long as they have adequately high solubility in water and a melting point above 30°C.

The washing or cleaning auxiliary shaped body can comprise varying amounts of coating substance, auxiliaries and active substance to be coated. In preferred embodiments, the coating substance constitutes 20 to 95% by weight, preferably 30 to 70%

by weight and in particular 40 to 50% by weight of the shaped body.

5 The active substances to be incorporated into the washing or cleaning auxiliary shaped bodies can either be in solid form or else in liquid form at the processing temperature, which is usually above the softening temperature of the coating substance, provided the shaped bodies are present in solid form.

10 The active substances present achieve certain aims. As a result of the separation of certain substances or as a result of the accelerated or delayed release of additional substances, the washing or cleaning
15 performance can be improved. Active substances which are preferably incorporated into the washing or cleaning auxiliary shaped bodies are therefore those ingredients of washing and cleaning compositions which are involved in a decisive manner in the washing or
20 cleaning process.

In preferred embodiments, the active substance or substances are therefore chosen from the group of enzymes, bleaches, bleach activators, surfactants,
25 corrosion inhibitors, deposition inhibitors, cobuilders and/or fragrances.

By incorporating surfactants into molten coating material, it is possible to prepare a melt suspension
30 or melt emulsion which, in the finished washing and cleaning composition shaped body, provides additional washing-active substance at a predetermined time. For example, in this way, shaped bodies can be prepared for machine dishwashing which do not release the additional
35 surfactant until temperatures which customary domestic dishwashing machines do not reach until the clear-rinse cycle. In this way, in the clear-rinse cycle, surfactant is additionally available, which accelerates the run-off of the water and thus effectively prevents

marks on the ware. Thus, in the case of a suitable amount of solidified melt suspension or melt emulsion in the shaped bodies, it is possible to dispense with the use of additional clear-rinse compositions which are nowadays customary. Instead of the separate dosing and measuring out of two products, only one problem-free addition of a shaped body is required, which saves time, effort and costs. Preferred active ingredient(s) in the washing or cleaning auxiliary shaped bodies are therefore chosen from the group of nonionic surfactants, in particularly alkoxylated alcohols. These substances have been described in detail above.

A further class of active substances which can be used with particular advantage are bleaches. In this connection, washing and cleaning auxiliary shaped bodies can be prepared which release the bleach only when certain temperatures are reached. Thus, for example, laundry detergents which clean enzymatically in the prewash cycle and only release the bleach in the main wash cycle are conceivable. It is also possible to produce cleaners for machine dishwashing which release additional bleach in the clear-rinse cycle and thus more effectively remove difficult stains, for example tea stains.

In preferred embodiments, therefore, the active substance or active substances in the melt suspension or melt emulsion prepared in step b) is or are chosen from the group of oxygen or halogen bleaches, in particular the chlorine bleaches. These substances too are described in detail above.

A further class of compounds which can preferably be used as active substances in the washing or cleaning auxiliary shaped bodies are the bleach activators. Known bleach activators are compounds which contain one or more N- or O-acyl groups, such as substances from the class of anhydrides, of esters, of imides and of

acylated imidazoles or oximes. Examples are tetraacetylenethylenediamine TAED, tetraacetylmethylenediamine TAMD and tetraacetylhexylenediamine TAHF, but also pentaacetylglucose PAG, 1,5-diacetyl-2,2-dioxohexahydro-1,3,5-triazine DADHT and isatoic anhydride ISA.

Bleach activators which can be used are compounds which, under perhydrolysis conditions, produce aliphatic peroxocarboxylic acids with preferably 1 to 10 carbon atoms, in particular 2 to 4 carbon atoms, and/or optionally substituted perbenzoic acid. Substances which carry O- and/or N-acyl groups of said number of carbon atoms and/or optionally substituted benzoyl groups are suitable. Preference is given to polyacylated alkylenediamines, in particular tetraacetylenethylenediamine (TAED), acylated triazine derivatives, in particular 1,5-diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazine (DADHT), acylated glycolurils, in particular tetraacetylglycoluril (TAGU), N-acylimides, in particular N-nonanoylsuccinimide (NOSI), acylated phenolsulphonates, in particular n-nonanoyl- or isononanoyloxybenzenesulphonate (n- or iso-NOBS), carboxylic anhydrides, in particular phthalic anhydride, acylated polyhydric alcohols, in particular triacetin, ethylene glycol diacetate, 2,5-diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-methylmorpholinium acetonitrile methylsulphate (MMA), and the enol esters known from German patent applications DE 196 16 693 and DE 196 16 767, and acetylated sorbitol and mannitol and mixtures thereof (SORMAN), acylated sugar derivatives, in particular pentaacetylglucose (PAG), pentaacetylfructose, tetraacetylxylose and octaacetyllactose, and acetylated, optionally N-alkylated glucamine and gluconolactone, and/or N-acylated lactams, for example N-benzoylcaprolactam. Hydrophilically substituted acyl acetals and acyl lactams are likewise preferably used.

It is also possible to use combinations of conventional bleach activators.

In addition to the convention bleach activators, or
5 instead of them, so-called bleach catalysts can also be
incorporated into the shaped bodies. These substances
are bleach-boosting transition metal salts or
transition metal complexes, such as, for example, Mn-,
Fe-, Co-, Ru- or Mo-salen complexes or -carbonyl
10 complexes. It is also possible to use Mn, Fe, Co, Ru,
Mo, Ti, V and Cu complexes with N-containing tripod
ligands, and also Co-, Fe-, Cu- and Ru-ammine complexes
as bleach catalysts.

15 Preference is given to using bleach activators from the
group of polyacylated alkylenediamines, in particular
tetraacetylenediamine (TAED), N-acylimides, in
particular N-nonanoylsuccinimide (NOSI), acylated
phenolsulphonates, in particular n-nonanoyl- or
20 isononanoyloxybenzenesulphonate (n- or iso-NOBS), n-
methylmorpholinium acetonitrile methylsulphate (MMA),
preferably in amounts up to 10% by weight, in
particular 0.1% by weight to 8% by weight, particularly
2 to 8% by weight and particularly preferably 2 to 6%
25 by weight, based on the total composition.

Bleach-boosting transition metal complexes, in
particular with the central atoms Mn, Fe, Co, Cu, Mo,
V, Ti and/or Ru, preferably chosen from the group of
30 manganese and/or cobalt salts and/or complexes,
particularly preferably the cobalt(ammine) complexes,
the cobalt(acetato) complexes, the cobalt(carbonyl)
complexes, the chlorides of cobalt or of manganese, of
manganese sulphate, are used in customary amounts,
35 preferably in an amount up to 5% by weight, in
particular from 0.0025% by weight to 1% by weight and
particularly preferably from 0.01% by weight to 0.25%
by weight, in each case based on the total composition.

However, in special cases, more bleach activator can also be used.

As active substances, fragrances can also be
5 incorporated. All of the fragrances described in detail
above can be used here as active substance. When
fragrances are incorporated into the washing or
cleaning auxiliary shaped bodies, washing and cleaning
compositions result which release the entire perfume or
10 some of the perfume in a time-delayed manner. In this
way, it is, for example, possible using the process
according to the invention to prepare shaped bodies for
machine dishwashing in which the consumer also
experiences the perfume note when opening the machine.
15 after dishwashing is complete. In this way, the
undesired "alkali odour" which adheres to many machine
dishwashing detergents can be eliminated.

Corrosion inhibitors can also be incorporated as active
20 substance, in which case it is possible to have
recourse to the substances familiar to the person
skilled in the art. A deposition inhibitor which has
proven useful is, for example, a combination of enzyme
(e.g. lipase) and lime soap dispersant.

25 Irrespective of the class of substance which is used as
active substance, the active substance(s) usually
constitute 5 to 50% by weight, preferably 10 to 45% by
weight and in particular 20 to 40% by weight of the
30 washing or cleaning auxiliary shaped bodies.

Such compositions can be prepared by any desired
processes. Preferred washing and cleaning composition
portion packs can, however, be prepared by a specific
35 process which is described below.

Accordingly, the present invention further provides a
process for the preparation of a washing and cleaning
composition portion pack which is characterized in that

- a) a washing or cleaning composition shaped body is prepared,
- b) a shaped body of a washing or cleaning auxiliary is prepared,
- c) a suitable number of shaped bodies prepared under a) and/or b) is introduced into a shaped pack open on at least one side and
- d) the portion pack is sealed by applying a material which is water-soluble or meltable at a certain temperature onto at least part of the inside wall of the open side of the pack and optionally pressing together the open side of the pack to give a sealing seam.

Process step a)

The washing or cleaning composition shaped bodies prepared in step a) can comprise any ingredients, but in particular the ingredients already described above, which are preferably already present in a particulate premix which is compressed to give the shaped bodies. Preferably, these premixes have compositions which correspond to the compositions of the resulting shaped bodies which have already been described above. Independently of the composition of the premixes to be compressed in process step a), physical parameters of the premixes can be chosen so that advantageous shaped body properties result.

Thus, in preferred variants of the process according to the invention, the particulate premixes compressed in step a) have bulk densities above 600 g/l, preferably above 700 g/l and in particular above 800 g/l.

The particle size in the premixes to be compressed can also be adjusted to arrive at advantageous shaped body properties. In preferred processes, the particulate premix compressed in step a) has a particle size

distribution in which less than 10% by weight, preferably less than 7.5% by weight and in particular less than 5% by weight, of the particles are larger than 1600 μm or smaller than 200 μm . In this
5 connection, relatively narrow particle size distributions are further preferred. Particularly advantageous process variants here are characterized in that the particulate premix compressed in step a) has a
10 weight, preferably more than 40% by weight and in particular more than 50% by weight, of the particles have a particle size between 600 and 1 000 μm .

When carrying out process step a), the process
15 according to the invention is not limited to just one particulate premix being compressed to give a depression shaped body. Rather, process step a) can also be extended to preparing multilayer shaped bodies in a manner known per se by preparing two or more
20 premixes which are compressed onto one another. Here, the premix poured in first is lightly precompressed in order to obtain a smooth upper side which runs parallel to the base of the shaped body, and, after pouring in the second premix, is subjected to final compression to
25 give the finished shaped body. In the case of three-layer or multilayer shaped bodies, a further precompression is carried out after each premix addition before the shaped body is subjected to final compression following the addition of the final premix.

30
Due to the increasing technical complexity, two-layer shaped bodies are preferred in practice. Even in this intermediate step in the process according to the invention it is possible for the advantages already
35 described above to be achieved from the division of certain ingredients already described above into the individual layers.

Irrespective of whether the shaped bodies have a single-phase or multiphase design, the premix is compressed in a so-called die between two punches to give a solid compact. This operation, which is referred to below in short as tableting, is subdivided into four sections: metering in, compression (elastic deformation) plastic deformation and ejection.

Firstly, the premix is introduced into the die, the fill level and thus the weight and the shape of the resulting shaped body being determined by the position of the lower punch and the shape of the compression tool. Uniform metering is preferably achieved even in the case of high shaped body throughputs by volumetric metering of the premix. In the subsequent course of tableting, the upper punch makes contact with the premix and is lowered further in the direction of the lower punch. In the course of this compression, the particles of the premix are pressed closer together, with a continual reduction in the void volume within the filling between the punches. When the upper punch reaches a certain position (and thus when a certain pressure is acting on the premix), plastic deformation begins, during which the particles coalesce and the shaped body is formed. Depending on the physical properties of the premix, a portion of the premix particles is also crushed and at even higher pressures there is sintering of the premix. With an increasing compression rate, i.e. high throughputs, the phase of the elastic deformation becomes shorter and shorter, with the result that the shaped bodies which are formed may have larger or smaller voids. In the final step of tableting, the finished shaped body is ejected from the die by the lower punch and conveyed away by means of downstream transport means. At this point in time, it is only the weight of the shaped body which has been ultimately fixed since the compacts may still change their shape and size as a result of physical processes (elastic relaxation, crystallographic effects, cooling

etc.). Tableting takes place in standard commercial
tableting presses, which may in principle be equipped
with single or double punches. In the latter case,
pressure is built up not only using the upper punch;
5 the lower punch as well moves towards the upper punch
during the compression operation, while the upper punch
presses downwards. For small production volumes it is
preferred to use eccentric tableting presses, in which
the punch or punches is or are attached to an eccentric
10 disc, which in turn is mounted on an axis having a
defined speed of rotation. The movement of these
compression punches is comparable with the way in which
a customary four-stroke engine works. Compression can
take place with one upper and one lower punch, or else
15 a plurality of punches may be attached to one eccentric
disc, the number of die bores being increased
correspondingly. The throughputs of eccentric presses
vary, depending on the model, from a few hundred up to
a maximum of 3 000 tablets per hour.

20 For relatively large throughputs, the apparatus chosen
comprises rotary tableting presses, in which a
relatively large number of dies is arranged in a circle
on a so-called die table. The number of dies varies
25 between 6 and 55, depending on the model, larger dies
also being commercially available. Each die on the die
table is allocated an upper punch and a lower punch, it
being possible again for the compressive pressure to be
built up actively by the upper punch or lower punch
30 only or else by both punches. The die table and the
punches move about a common, vertical axis, and during
rotation the punches, by means of rail-like cam tracks,
are brought into the positions for filling,
compression, plastic deformation and ejection. At those
35 sites where considerable raising or lowering of the
punches is necessary (filling, compression, ejection),
these cam tracks are assisted by additional low-
pressure sections, low-tension rails and discharge
tracks. The die is filled by way of a rigid supply

means, known as the filling shoe, which is connected to a stock vessel for the premix. The compressive pressure on the premix can be adjusted individually for the upper punch and lower punch by way of the compression paths, the build-up of pressure taking place by the rolling movement of the punch shaft heads past displaceable pressure rolls.

In order to increase the throughput, rotary presses may also be provided with two filling shoes, in which case only one half-circle has to be travelled to produce one tablet. For the production of two-layer and multilayer shaped bodies, a plurality of filling shoes is arranged in series, and the gently pressed first layer is not ejected before further filling. By means of a suitable process procedure, it is possible in this way to produce laminated tablets and inlay tablets as well, having a construction like that of an onion skin, where in the case of the inlay tablets the upper face of the core or of the core layers is not covered and therefore remains visible. Rotary tabletting presses can also be equipped with single or multiple tools, so that, for example, an outer circle with 50 bores and an inner circle with 35 bores can be used simultaneously for compression. The throughputs of modern rotary tabletting presses amount to more than one million shaped bodies per hour.

For the purposes of the present invention, tabletting machines which are suitable for carrying out process step a) are obtainable, for example, from the following companies: Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Kette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Cologne, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Berne (CH) and Courtoy N.V., Halle (BE/LU). A particularly suitable apparatus is, for example, the hydraulic double-pressure press HPF 630 from LAEIS, D.

The shaped bodies can be prepared here as already described in predetermined three-dimensional shapes and predetermined sizes. An essential feature of a process preferred according to the invention is that the shaped
5 bodies which are prepared in step a) have a depression which is filled as described below in step b2) with the melt suspension or melt emulsion prepared in step b1). This depression can have a very wide variety of geometric shapes, the geometry of the depression being
10 independent of the geometry of the shaped body. Thus, for example, round shaped bodies with round, ellipsoidal, tri-, tetra-, penta- or polygonal depressions are conceivable. Said depression shapes can likewise be realized for rectangular or quadratic
15 shaped bodies, it being possible for the corners of the shaped bodies to be rounded. The side walls of the depression can also be different [lacuna] conceivable here are all transition forms from the vertical side wall tending to flatter curves or depression walls
20 configured in the form of curves. Particularly suitable depression geometries are described in German patent application DE-A-198 22 973. The geometric factors disclosed in this specification preferably also apply to the depression shaped bodies prepared in step a) of
25 the process according to the invention.

After compression, the washing and cleaning composition shaped bodies have high stability. The fracture strength of cylindrical shaped bodies can be
30 ascertained by way of the parameter of diametral fracture stress. The latter can be determined by

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D l}$$

35 where σ represents the diametral fracture stress (DFS) in Pa, P is the force in N which leads to the pressure exerted on the shaped body, which pressure causes the fracture of the shaped body, D is the diameter of the

shaped body in metres, and t is the height of the shaped body.

Process step b)

5

In process step b), a shaped body of a washing or cleaning auxiliary is prepared. The step can be carried out per se in the same manner as step a), except that the premix comprises the ingredients described above
10 for such washing or cleaning auxiliaries.

In a preferred embodiment, the shaped body in step b) is, however, prepared by b1) preparation of a melt suspension or melt emulsion from a coating substance
15 which has a melting point above 30°C and one or more active substance(s) suspended or dispersed therein, b2) pouring the melt suspension or melt emulsion into suitable moulds at temperatures above the melting point of the coating substance and b3) subsequent cooling or
20 optionally after-treatment. Suitable coating substances which can be used in step b1) have already been described above.

At extraordinarily low temperatures, for example at
25 temperatures below 0°C, the coating can break up under impactive stress or friction. In order to improve the stability at such low temperatures, additives can optionally be mixed into the coating. Suitable additives must be able to be mixed completely with the
30 molten wax, must not significantly alter the melting range of the coating substances, must improve the elasticity of the coating at low temperatures, must not generally increase the imperviousness of the coating towards water or moisture and must not increase the
35 viscosity of the melt of the coating materials such that processing is impaired or even rendered impossible. Suitable additives which reduce the brittleness of a coating consisting essentially of paraffin at low temperatures are, for example, EVA

copolymers, hydrogenated resin acid methyl ester, polyethylene or copolymers of ethyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate.

5 A further appropriate additive when using paraffin as coating is the addition of a small amount of a surfactant, for example a C₁₂₋₁₈-fatty alcohol sulphate. This additive brings about better wetting of the material to be embedded by the coating. The additive is
10 advantageously added in an amount of about < 5% by weight, preferably < about 2% by weight, based on the coating substance. The addition of an additive can in many cases lead to the possibility of also coating active substances which, without the addition of
15 additive, usually form a viscous, plastic body made of paraffin and partially dissolved active substance after the coating material has been melted.

In process step b) according to the invention, it may
20 be advantageous to add further additives to the coating substance in order, for example, to prevent premature settling of the active substances to be coated during cooling. The antisedimentation compositions which can be used here and which are also referred to as
25 antisetling compositions are known from the prior art, for example from the manufacture of paints and printing inks. When passing from the plastic solidification range to the solid, substances suitable for avoiding sedimentation phenomena and concentration gradients of
30 the substances to be coated are, for example, interface-active substances, waxes dispersed in solvents, montmorillonites, organically modified bentonites, (hydrogenated) castor oil derivatives, soya lecithin, ethylcellulose, low molecular weight
35 polyamides, metal stearates, calcium soaps or hydrophobicized silicas. Further substances which bring about said effects originate from the group of antiflotation compositions and of thixotropic compositions and can be referred to chemically as

silicone oils (dimethylpolysiloxanes, methylphenyl-polysiloxanes, polyether-modified methylalkylpolysiloxanes), oligomeric titanates and silanes, polyamines, salts of long-chain polyamines and
5 polycarboxylic acids, amine/amide-functional polyesters or amine/amide-functional polyacrylates.

Additives from said classes of substance are commercially available in a wide variety. Commercial
10 products which can be advantageously added as additive for the purposes of the process according to the invention are, for example, Aerosil® 200 (pyrogenic silica, Degussa), Bentone SD-1, SD-2, 34, 52 and 57 (bentonite, Rheox), Bentone® SD-3, 27 and 38
15 (hectorite, Rheox), Tixogen® EZ 100 or VP-A (organically modified smectite, Südchemie), Tixogel® VG, VP and VZ (montmorillonite charged with QAV, Südchemie), Disperbyk® 161 (block copolymer, Byk-Chemie), Borchigen® ND (sulpho-group-free ion
20 exchanger, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solspense® (aromatic ethoxylate, ICI), Surfynol® grades (Air Products), Tamol® and Triton® grades (Rohm & Haas), Texophor® 963, 3241 and 3250 (polymers, Henkel), Rilanit® grades (Henkel), Thixcin® E and R (castor oil
25 derivatives, Rheox), Thixatrol® ST and GST (castor oil derivatives, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR and TSR 100 (polyamide polymers, Rheox), Thixatrol® 289 (polyester polymer, Rheox) and the various M-P-A®
30 grades X, 60-X, 1078-X, 2000-X and 60-MS (organic compounds, Rheox).

Said auxiliaries may be used in the process according to the invention in varying amounts depending on the coating material and the material to be coated.
35 Customary use concentrations for the abovementioned antisedimentation compositions, antiflotation compositions, thixotropic compositions and dispersants are in the range from 0.5 to 8.0% by weight, preferably between 1.0 and 5.0% by weight, and particularly

preferably between 1.5 and 3.0% by weight, in each case based on the melt suspension or melt emulsion.

For the purposes of the present invention, preference is therefore given to processes in which the melt suspension or melt emulsion prepared in step b) comprises further additives from the group of antisedimentation compositions, antisetling compositions, antifoaming compositions, thixotropic compositions and dispersion auxiliaries in amounts of from 0.5 to 8.0% by weight, preferably between 1.0 and 5.0% by weight, and particularly preferably between 1.5 and 3.0% by weight, in each case based on the melt suspension or melt emulsion.

Particularly in the case of the preparation of melt suspensions or melt emulsions which comprise active substances which are liquid at the processing temperature, the use of specific emulsifiers is advantageous. It has been found that, in particular, emulsifiers from the group of fatty alcohols, fatty acids, polyglycerol esters and polyoxyalkylenesiloxanes are extremely suitable.

Fatty alcohols are understood here as meaning the alcohols which have 6 to 22 carbon atoms and are obtainable from natural fats or oils via the corresponding fatty acids (see below). Depending on the origin of the fat or oil from which they are obtained, these alcohols can be substituted in the alkyl chain or be unsaturated in places.

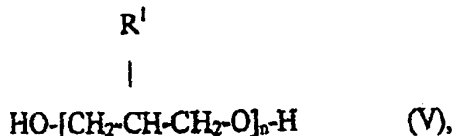
In process step b) according to the invention, the emulsifier(s) used is/are therefore preferably C₆₋₂₂-fatty alcohols, preferably C₈₋₂₂-fatty alcohols and in particular C₁₂₋₁₈-fatty alcohols, particular preference being given to the C₁₆₋₁₈-fatty alcohols.

Further emulsifiers which may be used are all fatty acids obtained from vegetable or animal oils and fats. The fatty acids can, independently of their state of matter, be saturated or mono- to polyunsaturated. Even
5 in the case of the unsaturated fatty acids, the species which are solid at room temperature are preferred over the liquid or pasty species. It is of course possible to use not only "pure" fatty acids, but also the technical-grade fatty acid mixtures obtained from fats
10 and oils upon hydrolysis, these mixtures in turn being considerably preferred for reasons of cost.

Emulsifiers which can be used for the purposes of the present invention are, for example, individual species
15 or mixtures of the following acids: caprylic acid, pelargonic acid, capric acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, octadecan-12-oleic [sic] acid, arachidic acid, behenic acid, lignoceric acid, cerotic acid, melissic acid, 10-undecenoic acid,
20 petroselic acid, petroselaidic acid, oleic acid, elaidic acid, ricinoleic acid, linolaidic acid, α - and β -elaostearic acid, gadoleic acid, erucic acid, brassidic acid. It is of course also possible to use the fatty acids with an odd number of carbon atoms, for
25 example undecanoic acid, tridecanoic acid, pentadecanoic acid, heptadecanoic acid, nonadecanoic acid, heneicosanoic acid, tricosanoic acid, pentacosanoic acid, heptacosanoic acid.

30 In preferred process steps b), the emulsifier(s) used is/are C₆₋₂₂-fatty acids, preferably C₈₋₂₂-fatty acids and in particular C₁₂₋₁₈-fatty acids, particularly preferably C₁₆₋₁₈-fatty acids.

35 Particularly preferred emulsifiers for the purposes of the present invention are polyglycerol esters, in particular esters of fatty acids with polyglycerols. These preferred polyglycerol esters can be described by the general formula V

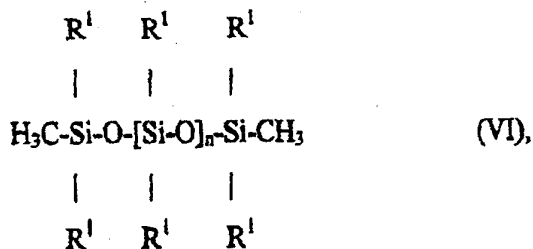


in which R^1 in each glycerol unit is, independently of
5 the others, H or a fatty acyl radical having 8 to 22
carbon atoms, preferably having 12 to 18 carbon atoms,
and n is a number between 2 and 15, preferably between
3 and 10.

10 These polyglycerol esters are known and commercially
available, particularly those with degrees of
polymerization $n = 2, 3, 4, 6$ and 10. Since substances
of said type are also used widely in cosmetic
15 formulations, some of these substances are also
classified in INCI nomenclature (CTFA International
Cosmetic Ingredient Dictionary and handbook, 5th
Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance
Association, Washington, 1997). This cosmetic standard
work includes, for example, information relating to the
20 keywords POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL
ETHER, POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALIN-
OLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-
10-DECASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLY-
CERYL-3-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE,
25 POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLY-
GLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DIOLEATE, POLY-
GLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE, POLY-
GLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE,
POLYGLYCERYL-12-HYDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTA-
30 STEARATE, POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-
2-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLY-
GLYCERYL-6-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-LAURATE, POLY-
GLYCERYLMETHACRYLATE, POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLY-
GLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-OLEATE, POLYGLYCERYL-
35 4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE, POLYGLYCERYL-8-OLEATE,
POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTAOLEATE,

POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTA-
 STEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-
 2-SESQUIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLY-
 GLYCERYL-2-STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLY-
 5 GLYCERYL-4-STEARATE, POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLY-
 GLYCERYL-10-STEARAGE, POLYGLYCERYL-2-TETRAISOSTEARATE,
 POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-TETRA-
 STEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-
 10-TRIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. The
 10 commercially available products from various
 manufacturers which are classified in said work under
 the abovementioned keywords can be used advantageously
 as emulsifiers in process step b) according to the
 invention.

15 A further group of emulsifiers which can be used in
 process step b) according to the invention are
 substituted silicones which carry side chains reacted
 with ethylene oxide or propylene oxide. Such
 20 polyoxyalkylenesiloxanes can be described by the
 general formula VI



25 in which each radical R^1 , independently of the others,
 is $-CH_3$ or a polyoxyethylene or polyoxypropylene group
 $-[CH(R^2)-CH_2-O]_xH$ group, R^2 is H or $-CH_3$, x is a number
 between 1 and 100, preferably between 2 and 20 and in
 particular below 10, and n gives the degree of
 30 polymerization of the silicone.

Optionally, said polyoxyalkylenesiloxanes can also be
 etherified or esterified at the free OH groups of the
 polyoxyethylene or polyoxypropylene side chains. The

nonetherified and nonesterified polymer of dimethylsiloxane with polyoxyethylene and/or polyoxypropylene is referred to in INCI nomenclature as DIMETHICONE COPOLYOL and is commercially available
5 under the trade name Abil® B (Goldschmidt), alkasil® (Rhône-Poulenc), Silwet® (Union Carbide) or Belsil™ DMC 6031.

The DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE esterified with acetic
10 acid (for example Belsil® DMC 6032, -33 and -35, Wacker) and DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (e.g. KF352A, Shin Etsu) can likewise be used as emulsifiers for the purposes of process step b1) according to the invention.

15 As in the case of the coating materials and the substances to be coated, it is necessary to be able to use the emulsifiers over a broadly varying range. Usually, emulsifiers of said type constitute 1 to 25%
20 by weight, preferably 2 to 20% by weight and in particular 5 to 10% by weight of the melt suspension or melt emulsion.

In preferred processes, the melt suspension or melt
25 emulsion prepared in step b1) additionally comprises emulsifiers from the group of fatty alcohols, fatty acids, polyglycerol esters and/or polyoxyalkylene-siloxanes in amounts of from 1 to 20% by weight, preferably from 2 to 15% by weight and particularly
30 preferably from 2.5 to 10% by weight, in each case based on the melt suspension or melt emulsion.

Process steps b2) and b3)

35 In process step b2), the melt suspension or melt emulsion is poured into suitable moulds. These may be any moulds which then determine the shape of the resulting washing or cleaning auxiliary shaped body. However, it is particularly preferred if the moulds are

the depression shaped bodies prepared in step a) which are filled with separately prepared melt suspension or melt emulsion at temperatures above the melting temperature of the coating substance. The temperature of the melts to be introduced can here be chosen to be as high as desired, although it is preferred, with regard to temperature-sensitive ingredients, for process step b2) to be carried out at temperatures which are at most 10°C, preferably at most 5°C and in particular at most 2°C, above the solidification temperature of the melt suspension or melt emulsion.

The melt suspension or melt emulsion is metered into the depression of the preprepared shaped body preferably using a piston metering pump, a pneumatic pump, a hose pump or a gear pump.

These pumps are familiar to the person skilled in the art for a very wide range of fields of use, meaning that he has no difficulties, whatever the composition of the melt suspension or melt emulsion, in choosing the correct pump with regard to dimension, material and procedure. For melt suspensions or melt emulsions which comprise surfactants, bleaches or fragrances, piston metering pumps in particular have proven useful.

The shaped bodies can have been pretreated prior to filling with the melt in order to improve the adhesion of the melt in the depression. Thus, it is possible, for example, to apply a suitable adhesion promoter to the depression surfaces which ensures adhesion of the melt to the shaped body, meaning that the solidified depression filling cannot separate from the shaped body during transportation and handling of the shaped bodies.

In terms of processing, it is more elegant and easier to warm the depression shaped bodies prior to filling with the melt suspension or melt emulsion in order to

improve the adhesion of the cooling melt. In this way, the cooling melt can at least partially penetrate into the edge region of the depression and so ensures, upon solidification, a permanent and solid adhesive bond.

5

In another preferred embodiment, it is actually desired for the shaped bodies to separate easily again from one another following solidification of the melt. Here too, it may be useful to pretreat the shaped bodies prior to the filling with the melt in order to improve detachment of the melt from the depression. Thus, it is, for example, possible to apply suitable release compositions to the surfaces of the depression which reduce the adhesion of the melt on the shaped body. It may, however, also suffice for the depression shaped bodies to be cooled prior to filling with the melt suspension or melt emulsion in order to reduce the adhesion of the cooling melt.

20 Cooling of the melt can either take place at room temperature, or be accelerated by chilling. After the melt has cooled, the shaped bodies are preferably detached mechanically from the depression or the mould and optionally passed to further shaping steps, such as
25 trimming.

Process step c)

In process step c), a suitable number of the shaped bodies prepared in step a) and/or b) is filled into a shaped pack open on at least one side. A suitable number is understood here as meaning a number of washing or cleaning composition shaped bodies or shaped bodies of washing or cleaning auxiliaries, as is used in a useful manner in one portion for one washing or cleaning cycle. In this connection, it is particularly advantageous if the amounts of washing or cleaning composition and of the washing or cleaning auxiliary are matched to one another via their number in their

metering. The shaped pack is, as already described above, preferably portion sachets which can consist of a water-soluble or water-insoluble material.

5 Process step d)

In step d), the filled portion pack is then sealed by applying a material which is water-soluble or meltable at a certain temperature to at least one section of an internal wall of the open side of the pack and optionally pressing together the open side of the pack to give a sealing seam.

The water-soluble or meltable materials are the materials already described above. It may be preferred here firstly if the materials or parts thereof are ingredients of washing or cleaning compositions, secondly it is preferred to use here water-soluble adhesives or hot-melt adhesives, as have likewise been described above.

It is sensible to then seal the pack by pressing together the coated wall or walls. The resulting sealing seam closes the pack during storage and transportation and releases the ingredients either as a result of the sealing seam dissolving in water or, in the case of a meltable material being used, as a result of the material melting at increased temperature.

30 In another embodiment, the pack can be sealed by crimping. In this operation, the folded pack is folded over a number of times and then provided with embossing. Such a closure has the advantage that the ingress of moisture to the sealing seam is impaired and
35 thus the stability of the pack upon storage is increased.

Examples

Preparation of cleaning composition tablets for machine dishwashing

5

Process step a)

Preparation of the depression shaped bodies

- 10 By compressing two different premixes, two-layer rectangular shaped bodies were prepared which have a depression in the form of a semiellipsoid. In this connection, the shaped bodies consisted of 75% by weight of lower phase and of 25% by weight of upper phase. The composition (in % by weight based on the
15 respective premix) of the two premixes and thus of the two different phases of the depression shaped bodies is given in the table below:

	Premix 1 (lower phase)	Premix 2 (upper phase)
Sodium carbonate	32.0	-
Sodium tripolyphosphate	52.0	91.4
Sodium perborate	10.0	-
Tetraacetylenediamine	2.5	-
Benzotriazole	1.0	-
C ₁₂ -fatty alcohol with 3 EO	2.5	-
Dye		0.2
Enzymes		6.0
Perfume		0.4
Silicone oil		2.0

20

Process step b1)

Preparation of melt suspensions/emulsions

- 25 By heating the coating material and stirring in the active substances and optional auxiliaries, three melt

dispersions/emulsions MDE 1 to 3 were prepared, the composition of which (% by weight, based on the melt) is given in the table below:

	MDE 1 (bleach core)	MDE 2 (surfactant core)	MDE 3 (scent core)
Paraffin 57-60°C	50.0	60.0	95.0
Dichloroisocyanuric acid	35.0	-	-
Poly Tergent SLF-18B-45*	-	33.3	-
Perfume	-	-	5.0
Tylose MH 50	15.0	-	-
Polyglycerol-12 hydroxystearate	-	6.7	-

5

*: Alcohol alkoxyate from Olin Chemicals, softening point 25-45°C

Process step b2)

- 10 Pouring the melt suspensions/emulsions into the shaped bodies

The melt dispersions/emulsions prepared in step b1) were poured, in the following weight ratios (stated in % by weight, based on the ready-filled shaped bodies), into the depression shaped bodies prepared in process step a), the shaped bodies having been warmed to 40°C prior to pouring:

15

	Depression shaped body with bleach core	Depression shaped body with surfactant core	Depression shaped body with perfume core
Depression shaped body	96.0	96.0	96.0
MDE 1	4.0	-	-
MDE 2	-	4.0	-
MDE 3	-	-	4.0

20

Process step b3)

Cooling and after-treatment

5 The filled shaped bodies were left to cool at room temperature and then the melt cores are mechanically removed from the depression.

Process steps c) and d)

10

Packaging

One depression tablet and one melt core are placed into a sachet prepared from polypropylene film and open on one side. The film is sealed using a water-soluble adhesive.

The examples above show shaped bodies in which the melt core is released in a dissolution-delayed manner. In further examples, melt dispersions of n-methylmorpholinium [sic] acetonitrile methylsulphate (MMA) in readily soluble coating substances were prepared which demonstrate the positive effects also in the case of accelerated release. Here, depression shaped bodies were prepared according to process step a) described above. By heating the particular coating material and stirring in the active substance (MMA), melt dispersions MDE 4 to 8 were prepared, the composition of which (% by weight, based on the melt) is given in the table below:

	MDE 4	MDE 5	MDE 6	MDE 7	MDE 8
Sokalan®-BM 1*	44.0	50.0	60.0	60.0	60.0
PEG 1550 (m.p. 45-50°C)	44.0	50.0	40.0	-	-
PEG 3000 (m.p. 50-56°C)	-	-	-	40.0	-
PEG 4000	-	-	-	-	40.0
Citric acid	4.8	-	-	-	-
Sodium hydrogen carbonate	7.2	-	-	-	-

* n-methylmorpholinium [sic] acetonitrile
methysulphate (MMA), about 50% on carrier (BASF)

Patent Claims

1. Composition for machine washing or cleaning, in particular for machine dishwashing, **characterized in**
5 **that** it comprises a component which is active during a first washing or cleaning cycle, and a component which is active during a further washing or cleaning cycle, and both components are packaged together in one portion pack, it not being necessary when using the
10 composition to remove the components from the portion pack.
2. Composition according to Claim 1, characterized in that the portion pack is a sachet made of essentially
15 water-insoluble material which is sealed with a water-soluble material.
3. Composition according to Claim 1, characterized in that the portion pack is a sachet made of essentially
20 water-insoluble material which has at least one sealing seam which releases the ingredients at a predefined temperature.
4. Composition according to one of Claims 2 or 3,
25 characterized in that the sealing seam contains a washing or cleaning active ingredient which is chosen from the customary ingredients of washing or cleaning compositions.
- 30 5. Composition according to one of Claims 2 to 4, characterized in that the sealing seam is a meltable substance, in particular a hot-melt adhesive.
6. Composition according to one of Claims 1 to 5,
35 characterized in that the portion sachet has a fixing device.
7. Composition according to Claim 6, characterized in that the fixing device is a device which allows the

portion pack to be reversibly attached to a machine for machine washing or cleaning, in particular a dishwashing machine, such that the empty pack can be removed again after the washing or cleaning cycle has
5 been carried out.

8. Composition according to one of Claims 6 or 7, characterized in that the fixing device is a device which allows reversible sticking of the portion pack to
10 the wall of the machine for machine washing or cleaning, in particular the dishwashing machine.

9. Composition according to one of Claims 6 or 7, characterized in that the fixing device is a device
15 which allows the portion pack to be hung up in the machine for machine washing or cleaning, in particular the dishwashing machine.

10. Composition according to one of Claims 6 or 7, characterized in that the fixing device is a device
20 which, together with the object which is permanently connected to the machine for machine washing or cleaning, in particular the dishwashing machine permits reversible fixing of the portion pack.

25 11. Composition according to Claim 10, characterized in that the fixing device is a hook-and-loop fastening, one partial section of which is attached to the inside surface of the machine for machine washing or cleaning,
30 in particular the dishwashing machine.

12. Composition according to one of Claims 1 to 11, characterized in that the ingredients of the portion sachet are shaped bodies, in particular at least one
35 compressed and one noncompressed shaped body.

13. Composition according to one of Claims 1 or 6 to 12, characterized in that the portion pack is a sachet made of water-soluble material.

14. Composition according to one of Claims 1 to 13, characterized in that the component which is active during a first washing or cleaning cycle is a component which is active during the main washing cycle of a dishwashing machine, and the component which is active during a further washing or cleaning cycle is a component which is active during the rinse cycle of a dishwashing machine.

10

15. Composition according to one of Claims 1 to 14, characterized in that the component which is active during a first washing or cleaning cycle is a washing or cleaning composition, in particular a washing or cleaning composition shaped body, and the component which is active during a further washing or cleaning cycle is a washing or cleaning auxiliary, in particular a shaped body of a washing or cleaning auxiliary.

15

16. Composition according to Claim 15, characterized in that the washing or cleaning composition comprises builders in amounts of from 20 to 80% by weight, preferably from 25 to 75% by weight and in particular from 30 to 70% by weight, and surfactant(s), preferably nonionic surfactant(s), in amounts of from 0.5 to 10% by weight, preferably from 0.75 to 7.5% by weight and in particular from 1.0 to 5% by weight.

20

25

17. Composition according to one of Claims 15 or 16, characterized in that the washing or cleaning composition is present as multilayer shaped bodies, in particular as a double-layer shaped body in which preferably two or more, in particular two, different phases are present.

30

35

18. Composition according to Claim 17, characterized in that one phase comprises one or more bleaches and another comprises one or more enzymes.

19. Composition according to Claim 17, characterized in that one phase comprises one or more bleaches and another comprises one or more bleach activators.

5 20. Composition according to one of Claims 15 to 19, characterized in that the shaped body of a washing or cleaning auxiliary comprises a coating substance with a melting range from 45°C to 75°C, which preferably
10 comprises at least one paraffin wax with a melting range from 50°C to 55°C.

21. Composition according to Claim 20, characterized in that the coating substance comprises at least one substance from the group of polyethylene glycols (PG)
15 and/or polypropylene glycols (PPG).

22. Composition according to one of Claims 20 or 21, characterized in that the coating substance constitutes
20 20 to 95% by weight, preferably 30 to 70% by weight and in particular 40 to 50% by weight, of the shaped body, and the active substance(s) in the washing or cleaning auxiliary shaped body are chosen from the group of enzymes, bleaches, preferably from the group of oxygen
25 or halogen bleaches, in particular of chlorine bleaches, bleach activators, in particular from the group of polyacylated alkylenediamines, in particular tetraacetylenediamine (TAED), of N-acylimides, in particular N-nonanoylsuccinimide (NOSI), of acylated
30 phenolsulphonates, in particular n-nonanoyl- or isononanoyloxybenzenesulphonate (n- or iso-NOBS), N-methylmorpholinium acetonitrile methylsulphate (MMA), surfactants, preferably from the group of nonionic surfactants, in particular alkoxylated alcohols, corrosion inhibitors, deposition inhibitors, cobuilders
35 and/or fragrances.

23. Process for the preparation of a washing and cleaning composition portion pack, characterized in that

- a) a washing or cleaning composition shaped body is prepared,
- b) a shaped body of a washing or cleaning auxiliary is prepared,
- 5 c) a suitable number of shaped bodies prepared under a) and/or b) is introduced into a shaped pack open on at least one side and
- d) the portion pack is sealed by applying a material which is water-soluble or meltable at a certain
10 temperature onto at least part of the inside wall of the open side of the pack and optionally pressing together the open side of the pack to give a sealing seam.

15 24. Process for the preparation of a washing and cleaning composition portion pack according to Claim 23, characterized in that the shaped body in step b) takes place [sic] by b1) preparation of a melt suspension or melt emulsion of a coating substance
20 which has a melting point above 30°C and one or more active substance(s) suspended or dispersed therein, b2) pouring the melt suspension or melt emulsion at temperatures above the melting point of the coating substance into suitable moulds and b3) subsequent
25 cooling or optionally to an after-treatment [sic].

25. Process according to one of Claims 23 or 24, characterized in that in step a) a particulate premix is compressed.

30

26. Process according to Claim 25, characterized in that the premix preferably comprises builders in amounts of from 20 to 80% by weight, preferably from 25 to 75% by weight and in particular from 30 to 70% by
35 weight, in each case based on the premix, and surfactant(s), preferably nonionic surfactant(s), in amounts of from 0.5 to 10% by weight, preferably from 0.75 to 7.5% by weight and in particular from 1.0 to 5% by weight, in each case based on the premix.

27. Process according to one of Claims 25 or 26, characterized in that the particulate premix compressed in step a) has a bulk density above 600 g/l, preferably above 700 g/l and in particular above 800 g/l.

28. Process according to one of Claims 25 to 27, characterized in that the particulate premix compressed in step a) has a particle size distribution in which less than 10% by weight, preferably less than 7.5% by weight and in particular less than 5% by weight, of the particles are larger than 1 600 μm or smaller than 200 μm , and the premix particularly preferably has a particle size distribution in which more than 30% by weight, preferably more than 40% by weight and in particular more than 50% by weight, of the particles have a particle size between 600 and 1 000 μm .

29. Process according to one of Claims 23 to 28, characterized in that, in step a), multilayer shaped bodies are prepared in a manner known per se, by compressing two or more different particulate premixes on top of one another.

30. Process according to Claim 29, characterized in that, in step a), double-layered shaped bodies are prepared by compressing two different particulate premixes on top of one another, one of which comprises one or more bleaches, and the other of which comprises one or more enzymes.

31. Process according to one of Claims 29 or 30, characterized in that, in step a), double-layer shaped bodies are prepared by compressing two different particulate premixes on top of one another, one of which comprises one or more bleaches, and the other of which comprises one or more bleach activators.

32. Process according to one of Claims 23 to 31, characterized in that, in step a), shaped bodies are prepared which have a depression.

5 33. Process according to one of Claims 24 to 32, characterized in that the coating substance in step b) has a melting range from 45°C to 75°C and preferably comprises at least one paraffin wax with a melting
10 range from 50°C to 55°C.

34. Process according to one of Claims 24 to 33, characterized in that the coating substance comprises at least one substance from the group of polyethylene glycols (PG) and/or polypropylene glycols (PPG).

15 35. Process according to one of Claims 24 to 34, characterized in that the coating substance constitutes 20 to 95% by weight, preferably 30 to 70% by weight and in particular 40 to 50% by weight, of the melt
20 suspension or melt emulsion prepared in step b1), and the active substance(s) in the melt suspension or melt emulsion prepared in step b1) are chosen from the group of enzymes, bleaches, preferably from the group of oxygen or halogen bleaches, in particular chlorine
25 bleaches, bleach activators, in particular from the group of polyacylated alkylenediamines, in particular tetraacetylenediamine (TAED), the N-acylimides, in particular N-nonanoylsuccinimide (NOSI), the acylated phenolsulphonates, in particular n-nonanoyl- or
30 isononanoyloxybenzenesulphonate (n- or iso-NOBS), n-methylmorpholinium acetonitrile methylsulphate (MMA), surfactants, preferably from the group of nonionic surfactants, in particular alkoxylated alcohols, corrosion inhibitors, deposition inhibitors, cobuilders
35 and/or fragrances.

36. Process according to one of Claims 24 to 35, characterized in that the active substance(s) constitute 5 to 50% by weight, preferably 10 to 45% by

weight and in particular 20 to 40% by weight, of the melt suspension or melt emulsion prepared in step b1).

37. Process according to one of Claims 24 to 36,
5 characterized in that the melt suspension or melt emulsion prepared in step b1) comprises further auxiliaries from the group of antisedimentation compositions, antissettling compositions, antiflotation compositions, thixotropic compositions and dispersion
10 auxiliaries in amounts of from 0.5 to 8.0% by weight, preferably between 1.0 and 5.0% by weight and particularly preferably between 1.5 and 3.0% by weight, in each case based on the melt suspension or melt emulsion.

15 38. Process according to one of Claims 24 to 37, characterized in that the melt suspension or melt emulsion prepared in step b1) additionally comprises emulsifiers from the group of fatty alcohols, fatty
20 acids, polyglycerol esters and/or polyoxyalkylenesiloxanes in amounts of from 1 to 20% by weight, preferably from 2 to 15% by weight and particularly preferably from 2.5 to 10% by weight, in each case based on the melt suspension or melt
25 emulsion.

39. Process according to one of Claims 24 to 38, characterized in that process step b2) is carried out at temperatures which are at most 10°C, preferably at
30 most 5°C and in particular at most 2°C, above the solidification temperature of the melt suspension or melt emulsion, and the melt suspension or melt emulsion is introduced into the moulds by means of a piston metering pump, a pneumatic pump, a hose pump or a gear
35 pump.

40. Process according to one of Claims 24 to 39, characterized in that the suitable moulds in step b2)

are depressions which are exhibited by the shaped bodies from step a).